This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

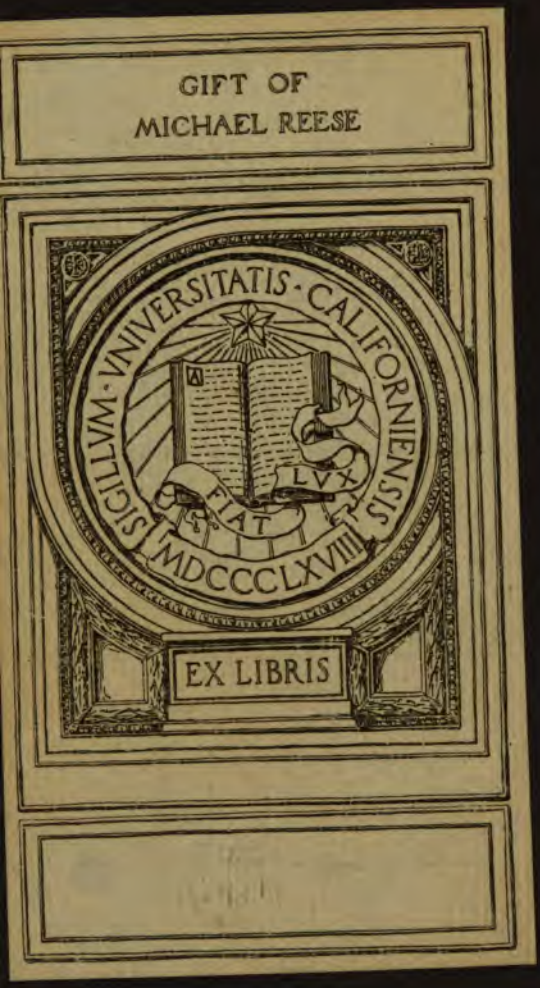
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 31 966

Dr. L. Gurwitsch □ □

Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung

GIFT OF
MICHAEL REESE



Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung

Von

Dr. L. Gurwitsch

Laboratoriumschef bei der Verwaltung der Naphthaproduktionsgesellschaft Gebr. Nobel in St. Petersburg

Mit 12 Textfiguren und 4 Tafeln

Berlin
Verlag von Julius Springer
1913

Alle Rechte, insbesondere das der
Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Vorwort.

Die Aufgabe, die ich mir beim Verfassen dieses Buches gestellt habe, war, dem sich für die Erdölindustrie interessierenden Chemiker einen allgemeinen Überblick über die wissenschaftliche Seite des Gebietes zu geben. Dementsprechend sind alle praktisch-technischen Fragen (wie verschiedene Ausführungsweisen der chemischen Prozesse, konstruktive Aufgaben u. dgl.) ganz unberücksichtigt geblieben. Eine erschöpfende Vollständigkeit in der Zusammenstellung der Literatur lag um so weniger in meiner Absicht, als zur Zeit, wo ich meine Arbeit begonnen habe, das großartige Werk von Engler und Höfer angezeigt und zum Teil bereits erschienen war. Das Wesentliche aber habe ich mich überall bestrebt eingehend zu besprechen und womöglich kritisch, zum Teil auch durch eigene Erfahrungen, zu beleuchten.

St. Petersburg, im Dezember 1912.

Der Verfasser.

28653

Inhaltsverzeichnis.

Erster Abschnitt. Rohmaterial.

A. Chemie.

Seite

1. Allgemeines über die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Erdöle 1
2. Bestandteile der Erdöle 9
   a) Kohlenwasserstoffe 9
      Grenzkohlenwasserstoffe 11
      Naphthene 16
      Aromatische Kohlenwasserstoffe 20
      Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 22
   b) Chemisches Verhalten der Kohlenwasserstoffe 24
      Einwirkung von Haloiden 26
      „ „ Sauerstoff 26
      „ „ Ozon 34
      „ „ verschiedenen Oxydationsmitteln 35
      Dehydrogenisation 37
      Einwirkung von Salpetersäure 37
      „ „ Schwefelsäure 43
      „ „ Schwefel 44
      Reaktion von Gustavson 45
      Friedel-Crafftssche Reaktion 45
      Formolitreaktion 46
      Polymerisation 48
      Lichtwirkung 50
   c) Sauerstoffverbindungen 52
      Erdölsäuren 53
      Asphalt- und Harzstoffe 63
      Verschiedene Sauerstoffverbindungen 66
   d) Schwefelverbindungen 67
   e) Stickstoffverbindungen 69
   f) Mineralische Bestandteile 71
   g) Wassergehalt 71

B. Physik.

1. Spezifisches Gewicht 72
2. Zähigkeit 75
3. Optische Eigenschaften 77
      Farbe und Fluoreszenz 77
      Lichtbrechung 77

Seite

Optische Aktivität 78
Das Rakusinsche Phänomen 81
4. Thermische Eigenschaften 83
Spezifische Wärme 83
Verdampfungswärme 84
Wärmeausdehnung 85
Wärmeleitungsfähigkeit 87
Verbrennungswärme 87
Verdampfung und Sieden 90
Erstarrung 92
5. Innere Beschaffenheit 93
6. Löslichkeit und Lösungsvermögen 97

C. Kurze Charakteristik der wichtigsten Erdöle.

1. Europa 102
2. Amerika 105
3. Asien 106

D. Anhang: Entstehung des Erdöls 107

Zweiter Abschnitt. Fabrikation.

A. Destillation.

1. Dampfdestillation 116
2. Vakuumdestillation 124
3. Kombinierte Destillation mit Wasserdampf und Vakuum 127
4. Destillation mit Benzindampf, inerten Gasen u. dgl. 130
5. Chemische Prozesse bei der Destillation und sog. destruktiven Destillation. 133
Anhang: Pyrogene Zersetzung 149
6. Raffinierende Destillation 155
7. Wärmeökonomische Verhältnisse bei der Destillation 157
8. Fraktionierte Destillation 162

B. Raffination.

1. Schwefelsäurereinigung 178
Einwirkung auf Paraffine und Naphthene 178
„ „ aromatische Kohlenwasserstoffe 180
„ „ ungesättigte Kohlenwasserstoffe 181
„ „ Asphalt- und Harzstoffe 183
„ „ Sauerstoffverbindungen 187
„ „ Schwefelverbindungen 188
Einfluß der Menge der Säure 188
„ „ fraktionierten Zusatzes der Säure 189
„ „ Stärke der Säure 190
„ „ Temperatur 192
„ „ Art der Mischung 195
„ „ Wirkungsdauer 196
„ „ Lichtwirkung 196
„ „ Verunreinigungen der Säure 197
„ „ Zusammensetzung des Rohprodukts 198
Absetzen des Säureteers 199

Seite
2. Alkalische Reinigung 200
Emulsionbildung 201
Hydrolyse 208
3. Resultate der Raffination 211
4. Verwertung der Raffinationsabfälle 214
Säureabfälle 215
Alkalische Abfälle 221
5. Raffination durch auswählende Löslichkeit 222
6. Raffination durch Adsorption 229

Dritter Abschnitt. Produkte.

1. Benzine 245
2. Leuchtöle 247
3. Schmieröle 254
4. Paraffin 268
5. Vaseline 272

UNIV. OF CALIFORNIA

Erster Abschnitt.

Rohmaterial.

A. Chemie.

1. Allgemeines über die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Erdöle.

Die große Verschiedenartigkeit und die ungemein komplizierte Zusammensetzung der Erdöle machen die nähere Erforschung ihrer Bestandteile zu einer der schwierigsten Aufgaben der Chemie. Nicht nur, daß wir es hier mit Gemischen von verschiedensten chemischen Gruppen: allerlei Kohlenwasserstoffen, Säuren, Phenolen, Basen, Schwefelverbindungen usw. zu tun haben, sondern auch innerhalb jeder einzelnen Gruppe treten so viele isomere und homologe Verbindungen auf, daß ihre Trennung voneinander und Isolierung in chemisch reinem Zustande, dort, wo sie überhaupt möglich ist, die größte Mühe kostet, in den meisten Fällen aber sich bis heute als einfach undurchführbar erwies. Die Schwierigkeiten der Trennung — und somit der genaueren Untersuchung — der Erdölbestandteile werden natürlich um so größer, je weiter in den einzelnen Gruppen der Verbindungen wir fortschreiten, d. h. je höhere Fraktionen des Erdöls wir in Untersuchung nehmen. Denn einerseits wächst mit dem Molekulargewicht die Zahl der möglichen und auch der wirklich vorhandenen Isomere, andererseits versagt bei höheren Temperaturen, infolge unvermeidlicher Zersetzungen, die wichtigste Trennungsmethode — die fraktionierte Destillation. So kommt es, daß, trotz sehr zahlreicher Untersuchungen auf diesem Gebiete, wir nur über die Zusammensetzung der niedrig siedenden Fraktionen verschiedener Erdöle einigermaßen orientiert sind, die chemische Natur der höher siedenden uns dagegen in den meisten Fällen noch so gut wie ganz verschlossen bleibt.

Sowohl quantitativ, wie auch qualitativ (d. h. in bezug auf die praktische Verwendungen) bilden die Kohlenwasserstoffe den bei weitem wichtigsten Bestandteil der Erdöle. Es ist auch — besonders in den niederen Fraktionen — meist nicht schwer, die Kohlenwasserstoffe von den anderen Bestandteilen der Erdöle zu trennen, da man die sauren Stoffe durch Alkalien, die basischen durch Säuren ausscheiden

kann. Es hinterbleibt nach solcher Behandlung ein wesentlich aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Öl, das als Beimengungen nur noch sog. Asphalt- und Harzstoffe und — im Falle von schwefelhaltigen Rohölen — Schwefelverbindungen enthält. Im allgemeinen ist der Gehalt an letzteren so gering, daß er bei der Untersuchung — soweit man sich eben nicht für diese Schwefelverbindungen speziell interessiert — vernachlässigt werden kann. Auch ist der Gehalt an den hochsiedenden Asphalt- und Harzstoffen in den niederen Erdölfraktionen (inklusive Leuchtöle) sehr gering, so daß die Untersuchung dieser Fraktionen sich meist nur mit Kohlenwasserstoffen zu befassen hat.

Je nach der Provenienz des Erdöls in verschiedener Proportion finden wir darin alle vier Hauptklassen der Kohlenwasserstoffe: die gesättigten, ungesättigten, aromatischen und Naphthene durch zahlreiche Glieder vertreten. Der rationelle Weg zu ihrer Trennung ist einerseits in der Behandlung mit verschiedenen chemischen Reagenzien, andererseits in wiederholter, systematischer Anwendung der fraktionierten Destillation gegeben. Da bisher keine allgemeine Trennungsmethode ausgearbeitet worden ist, die für alle Rohöle und alle Destillate als die beste anerkannt werden könnte, sondern je nach den Umständen diese oder jene sich als die zweckmäßigere erweist, so wird es wohl am Platze sein, einige, von verschiedenen Forschern ausgeübte Arbeitsweisen einzeln zu beschreiben.

Bei ihren bekannten Untersuchungen über das amerikanische (pennsylvanische) Erdöl gingen Pelouze und Cahours[1]) folgendermaßen vor. Nach mehrmaliger Fraktionierung der Rohprodukte wurden die einzelnen Fraktionen mit rauchender Schwefelsäure behandelt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mittels Chlorkalzium entwässert, über metallischem Natrium destilliert und schließlich rektifiziert. Da das pennsylvanische Erdöl in seinen niedrigeren Fraktionen hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, gelang es Cahours und Pelouze schon auf diese, verhältnismäßig einfache Arbeitsweise eine ganze Reihe von Körpern — angefangen mit Butan C_4H_{10} und bis Hexadekan $C_{16}H_{34}$ — zu isolieren. Die weitmeisten dieser Körper erwiesen sich allerdings später als nicht reine Verbindungen von normaler Struktur, für die sie ursprünglich gehalten wurden, sondern als Gemische von normalen mit Iso-Kohlenwasserstoffen.

Statt Schwefelsäure benutzte Schorlemmer[2]) zur Vorbehandlung der Fraktionen des pennsylvanischen Benzins konzentrierte Salpetersäure. Dank einer besseren Fraktionierung gelang es ihm, neben wirklich normalen Pentan, Hexan, Heptan und Oktan auch die entsprechenden Isoverbindungen zu isolieren.

Lemoine[3]) bediente sich zur Entfernung der ungesättigten Verbindungen aus den pennsylvanischen Destillaten des Broms; Le-Bel[4]),

[1]) Compt. rend. **56**, 505; **57**, 62.
[2]) Lieb. Ann. **161**, 263.
[3]) Bull. soc. Chim. Paris 1884. **61**, 161.
[4]) Compt. rend. **73**, 499; **81**, 976; **75**, 267.

bei der Verarbeitung der Destillate des dicken Pechelbronner Erdöls, behandelte diese mit alkoholischer Salzsäure oder, was sich als noch wirksamer erwies, leitete die Kohlenwasserstoffdämpfe zusammen mit Salzsäuregas durch auf 180° erhitzte Röhren; die Äthylenkohlenwasserstoffe wurden dabei in entsprechende Chlorüre übergeführt, die, dank ihren viel höheren Siedepunkten, sich von den unangegriffenen gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Destillation leicht trennen ließen.

Noch mehr Schwierigkeiten als das pennsylvanische bot für eine genaue chemische Untersuchung das kaukasische Erdöl. Denn einerseits ist die Zusammensetzung dieses Erdöls komplizierter, als die des pennsylvanischen; andererseits hatte man es hier nicht mit den auch sonst schon bekannten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, sondern vorwiegend mit einer ganz neuen und eigenartigen Klasse der Naphthene zu tun. Die wichtigsten, grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete — und deren Bedeutung ist um so größer, als Naphthene nicht nur im kaukasischen, sondern auch in den meisten anderen Erdölen enthalten sind — gehören Markownikow[1]) und seiner Schule. Der Gang der Untersuchungen war folgender. Das von einer Naphthafabrik bezogene Destillat wurde mit Natronlauge vorgewaschen und 3 bis 4mal aus einer geräumigen, mit Le Belschem Dephlegmator versehenen Kupferblase umdestilliert, wobei die einzelnen Fraktionen in Intervallen von je 10° gesammelt wurden. Diese Destillate wurden mit 10 bis 30% rauchender Schwefelsäure behandelt, mit Sodalauge und Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und wiederum fraktioniert, jetzt aber in engeren Intervallen von je 5°. Nach 5 bis 6 solchen Destillationen wurden die einzelnen 5°-Fraktionen wiederum mit rauchender Schwefelsäure gereinigt (3mal zu je 10%), gewaschen, getrocknet und nun der definitiven systematischen Rektifikation unterworfen, wobei die Fraktionen innerhalb je 2° und zum Schluß innerhalb je 1° aufgefangen wurden; das Produkt galt als rein, sobald nicht weniger als 90% davon bei konstanter Temperatur übergingen und der Siedebeginn nicht mehr als um $^1/_2$° nach unten, der Siedeschluß nicht mehr als $^1/_2$° nach oben von dieser Temperatur abwich. Ein solches Resultat wurde gewöhnlich erst nach 20 bis 30 Fraktionierungen erreicht.

In vielen Fällen bediente sich Markownikow, neben Schwefel-, auch der Salpetersäure, und der Gang der Arbeit war folgender: 1. vorläufige Fraktionierung innerhalb je 10°; 2. Reinigung mit 10% konzentrierter Schwefelsäure (wodurch hauptsächlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Harze entfernt werden); 3. Behandlung mit einem Gemisch von 1 Volumen rauchender Salpetersäure und 2 Volumina Schwefelsäure; dabei soll die Menge des Säuregemisches nicht weniger als die Hälfte des Volumens des zu reinigenden Destillates betragen, denn nur dann werden die zu entfernenden aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den wenig löslichen Dinitroverbindungen nitriert, während

[1]) Zusammenfassende Veröffentlichung s. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1883** und Lieb. Ann. **301**, 157.

bei kleinerer Proportion des Nitrierungsgemisches hauptsächlich Mononitroderivate gebildet werden, die im Kohlenwasserstoffgemische gelöst bleiben. In manchen Fällen, wo auch diese Behandlung zur Ausscheidung von aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht genügt, empfiehlt Markownikow, das Destillat mit sehr starker Salpetersäure bei 0^0 zu oxydieren, wobei allerdings auch Naphthene, besonders die verzweigten, angegriffen werden. Besonders hartnäckig bleibt an Naphthenen und gesättigten Kohlenwasserstoffen das Benzol haften, das merkwürdigerweise hauptsächlich mit den um ca. 10^0 niedriger (also bei ca. 70^0) siedenden Fraktionen übergeht; es läßt sich mittels Triphenylmethan, mit dem es eine schwerlösliche Doppelverbindung bildet, ausscheiden. 4. Nach Nitrierung wird mit schwacher Lauge gewaschen, von den Nitroverbindungen abdestilliert und schließlich: 5. fraktioniert, zuerst über metallischem Natrium, innerhalb je 5^0, dann, bis zum konstanten Siedepunkt, innerhalb je 2^0.

Bei der Benutzung von Schwefel- oder Salpetersäure oder beider zusammen lassen sich somit Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene von den aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen trennen. Der Übelstand der Methode ist der, daß dabei einerseits ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerstört werden und für die Untersuchung verloren gehen (die aromatischen können in Form von Sulfo- und Nitroderivaten isoliert werden); andererseits auch manche Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene (besonders die mit tertiärem Kohlenstoff) gegen diese Reagenzien nicht widerstandsfähig sind und sich ebenfalls sulfonieren, oxydieren und zerstören lassen. Frei von diesen Übelständen ist dagegen der von Engler[1]) eingeschlagene Weg. Zur quantitativen Ausscheidung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedient sich Engler des bereits früher von Balbiano zur Ausscheidung von Olefinen aus Petroleum benutzten Merkuriazetats. Beim Schütteln des Kohlenwasserstoffgemisches mit konzentrierter wäßriger Merkuriazetatlösung in der Kälte werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Form von Quecksilberdoppelverbindungen zum größten Teil herausgelöst und können dann aus der Lösung nach Zusatz von Salzsäure abdestilliert werden. Aus diesem Rohgemisch der regenerierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen — Olefinen und zyklischen (Terpenen u. dgl.) — können die letzteren mittels Formaldehyd und Schwefelsäure in Form von sog. Formoliten (s. w.) ausgeschieden, die Olefine in üblicher Weise, z. B. in Form von Bromüren u. dgl., identifiziert werden. Der kleine Rest der ungesättigten Verbindungen, der bei der Behandlung mit Merkuriazetat in der Kälte nicht herausgelöst wird, läßt sich durch Kochen mit frischer Merkuriazetatlösung zerstören. Nach dieser Behandlung hinterbleibt somit ein Gemisch von Grenzkohlenwasserstoffen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese letzteren werden mittels Formaldehyd und Schwefelsäure in Form von Formoliten ausgeschieden, wonach nun ein Gemisch von Grenzkohlen-

[1]) Verhandlungen der Internat. Petrol.-Kom. Wien **1912.**

wasserstoffen und Naphthenen zurückbleibt. Aus diesem Gemische lassen sich schließlich die einen Sechsring enthaltenden Naphthene (Hexamethylenverbindungen) auf die Weise ausscheiden, daß man die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe nach Sabatier und Senderens bei etwa 300° über fein verteiltem Nickel, oder besser, nach Zelinsky, bei 200° über Palladiumschwarz leitet; die Hexamethylenverbindungen spalten dabei nahezu quantitativ die Hälfte des an den Ring gebundenen Wasserstoffs ab, d. h. gehen in entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe über, die wiederum in Form von Formoliten ausgeschieden werden können. Das nun zurückbleibende Gemisch von Grenzkohlenwasserstoffen und fünfgliedrigen Naphthenen (d. h. Pentamethylenderivaten, s. w. 2a) kann weiter nur mittels fraktionierter Destillation in einzelne Individua geschieden werden.

Diese von Engler ausgearbeitete (und von ihm und seinen Schülern am Benzin ausprobierte) Methode ist sehr rationell, soweit die Grenzkohlenwasserstoffe, Naphthene und ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Betracht kommen. Für die genauere Untersuchung verloren gehen dagegen dabei die aromatischen Kohlenwasserstoffe, da sie sich aus den Formolitverbindungen nicht regenerieren lassen. Dort, wo es sich um Ausscheidung in corpore und Untersuchung gerade dieser Kohlenwasserstoffe handelt, verspricht das Verfahren von Edeleanu einen guten Erfolg. Dieses Verfahren besteht in der Verwendung von verflüssigter schwefliger Säure als Lösungsmittel für aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, während die Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene darin sehr wenig löslich sind. Allerdings ist solche Trennung, wie alle auf partieller Lösung beruhenden Trennungen, nicht quantitativ, d. h. es bleibt einerseits ein Teil der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit den Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen zurück, andererseits werden kleine Mengen dieser letzteren von Schwefligsäure mit aufgenommen. Die kleinen Reste der aromatischen Kohlenwasserstoffe können aber meist bequem in Form von kristallinischen Doppelverbindungen mit Triphenylmethan oder Pikrinsäure ausgeschieden werden.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersieht, bleiben nach der Behandlung der Erdöldestillate mit verschiedenen chemischen Reagenzien Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen zurück, die dann voneinander nur mittels fraktionierter Destillation geschieden werden können[1]). Diese bildet nun den mühsamsten und langwierigsten Teil der ganzen Arbeit bei der Darstellung von reinen Kohlenwasser-

[1]) Interessiert man sich nur für Grenzkohlenwasserstoffe und verzichtet auf Naphtene, so kann man die ersteren von den letzteren durch Behandlung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure in der Kälte ziemlich vollständig befreien; so z. B. hat Heusler (Berichte 1897, 2747) aus einem zwischen 149 und 154° siedenden Gemisch von Grenzkohlenwasserstoffen und Naphtenen, durch Eintropfenlassen in das vierfache Volumen rauchender Salpetersäure, einen Körper mit 15,79 % H und 84,38 % C erhalten; das bei 150° siedende Nonan enthält 15,66 % H und 84,34 % C. Neuerdings ist diese Methode auch von Ubbelohde empfohlen worden.

stoffen. Es ist daher von besonderer Wichtigkeit, für die Fraktionierung gleich das richtige Schema herauszufinden, d. h. für die Trennung der einzelnen Fraktionen die richtigen Temparaturgrenzen zu wählen. Geht man von vornherein auf die Suche nach einer oder nach mehreren Verbindungen aus, deren Siedepunkte man bereits kennt, so ist die Feststellung des Destillationsschema nicht schwierig; man nimmt nämlich die Fraktionen so ab, daß ihre unteren und oberen Siedegrenzen gleich weit von den Siedetemperaturen der betreffenden reinen Verbindungen liegen, und läßt nun diese Siedegrenzen bei nachfolgenden Destillationen immer näher aneinander rücken, bis die gewünschte konstante Siedetemperatur erreicht ist.

Anders ist es, wenn man zur Untersuchung herantritt, ohne solche bestimmte Anhaltspunkte zu haben, oder wenn man das Produkt, an dem man arbeitet, möglichst vollständig untersuchen will. Da kann man durch unzweckmäßige Auslese der Fraktionen viel Mühe unnützerweise verlieren und Körper, die nur in geringer Proportion vorliegen, leicht ganz übersehen. Um dies zu vermeiden, verfährt man in solchen Fällen so, daß man bei den ersten Destillationen die Fraktionen z. B. innerhalb je 10^0 oder je 5^0 sammelt und dabei sich gleich merkt, in welchen Intervallen größere Mengen überdestillieren; bei den folgenden Destillationen werden nun diese Intervalle in engere geteilt und wiederum nachgesehen, welchen Temperaturen die größten Destillatmengen entsprechen usw.

Sehr bequem zu solcher systematischen Arbeit ist das graphische Verfahren von S. Young[1]), welches ermöglicht, auch die in kleineren Mengen anwesenden Körper nicht unbemerkt zu lassen. Young zeichnet Destillationskurven, indem er auf der Ordinatenachse — die Temperaturgrenzen der nacheinander folgenden Fraktionen, auf der Abszissenachse — die Quotienten von den Fraktionsgewichten Δw durch die entsprechenden Temperaturintervalle Δt ablegt. Je weiter die Trennung der einzelnen Verbindungen fortschreitet, um so ausgesprochener nehmen einzelne Teilstücke dieser Kurve einen horizontalen Verlauf an; ganz horizontalen Teilstücken entsprechen eben reine Verbindungen (oder eventuell auch konstant siedende Gemische), denn hier geht eine gewisse Menge Destillat über, ohne daß dabei die Temperatur steigt. Ein gutes Beispiel zum Verfahren von Young gibt seine Untersuchung der zwischen ca. 27^0 und 41^0 siedenden Fraktion des amerikanischen Benzins. Auf dem Diagramm (Fig. 1) sind die Fraktionierungen NN. I, IV, VII, X und XIII aufgetragen. Die Kurve N. I macht den Eindruck, daß man hier hauptsächlich eine um ca. 33^0 herum siedende Substanz vor sich hat, die durch niedriger und höher siedende Körper verunreinigt ist. Wäre dem so, so müßte die Kurve bei den folgenden Fraktionierungen im Gebiet um 33^0 herum immer mehr horizontalen Verlauf nehmen. Nun zeigt die Kurve IV ein ganz anderes Bild: die Strecke um 33^0 ist sogar steiler, und die Linie zwischen 30^0 und 37^0 ist

[1]) Fractional Destillation S. 139.

nahezu eine Gerade geworden. Das erste Anzeichen zur neuerlichen Annäherung gegen Horizontale kommt bei der siebenten Fraktionierung zum Vorschein, wo das obere Ende der Kurve sich gegen Abszissenachse neigt; diese Neigung wird sehr deutlich in der Kurve X, und in der Kurve XIII sehen wir einen ziemlich scharfen Übergang von der sehr steilen Strecke 30°—35° zu einer nahezu horizontalen Strecke bei 36,3°: dies ist die Siedetemperatur des normalen Pentans, das somit den schwerer flüchtigen Teil der betreffenden Benzinfraktion ausmacht. Die Kurve XIII zeigt auch in ihrem unteren Ende eine deutliche Neigung gegen Horizontale bei ca. 28°; durch weitere Fraktionierungen gelang es, auch hier einen scharfen Übergang von dem sehr steilen Mittelstück zu einer Horizontale zu erzielen, und auf diese Weise wurde als zweiter Bestandteil der Benzinfraktion das Isopentan mit dem Siedepunkt 27,95° isoliert.

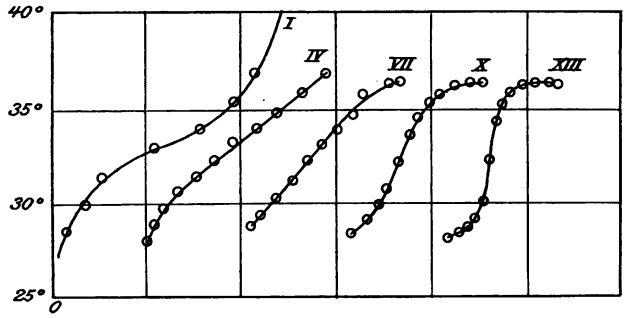


Fig. 1.

Nützliche Fingerzeige bei der Fraktionierung mancher Erdöle gibt auch die Feststellung der spez. Gewichte der Fraktionen. Bei den ersten Destillationen steigen die spez. Gewichte ununterbrochen mit den Siedetemperaturen der Fraktionen; ist aber die Fraktionierung bereits einigermaßen vorgeschritten, so zeigen sich, wie es Mendelejew[1]) zum erstenmal beobachtet hat, in der Kurve: spez. Gewichte/Siedetemperaturen, mehr oder weniger ausgesprochene und in manchen Fällen sogar sehr scharfe Maxima und Minima. So fand Mendelejew folgende Werte für Siedetemperaturen und spez. Gewichte der mehrfach umdestillierten Fraktionen des Bakuschen Benzins:

Siedegrenzen	Spez. Gewicht	Siedegrenzen	Spez. Gewicht
55 bis 57°	0,675		
		61 bis 63°	0,672
79 „ 81°	0,7483		
		89 „ 91°	0,7337
99 „ 101°	0,7609		
		109 „ 111°	0,7539
119 „ 121°	0,7659		

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, 189.

Augenscheinlich hat man es hier mit zwei verschiedenen Reihen von Kohlenwasserstoffen zu tun, und zwar, wie es sich aus späteren Untersuchungen erwies, in der rechten Reihe mit gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, in der linken mit Naphthenen. In den Temperaturintervallen dieser Maxima und Minima oder jedenfalls nahe bei diesen Intervallen müssen die einzelnen Glieder der beiden Reihen gesucht werden.

Der Prozeß der Isolierung von reinen chemischen Individuen kann bedeutend beschleunigt werden, wenn man bei den letzten Fraktionierungen neben geeigneten Dephlegmatoren noch von den zuerst von Warren[1]) vorgeschlagenen temperierten Kühlbädern Gebrauch macht. Bei dieser Arbeitsweise läßt man die Dämpfe nach ihrem Austritt aus dem Dephlegmator durch ein in ein Wasser- oder Ölbad gelegtes Schlangenrohr passieren; die Temperatur des eventuell mit einem Thermostaten versehenen Bades wird so reguliert, daß sie stets etwas unter der Temperatur des aus dem Dephlegmator austretenden Dampfes liegt; beim Erreichen der Temperaturen, die den Siedepunkten der vermuteten chemischen Individuen nahe liegen, läßt man die Temperatur des Bades konstant bei diesen Punkten stehen.

Das Erreichen eines konstanten Siedepunktes kann noch nicht als ein sicheres Gewähr für die vollständige Reinheit der ausgeschiedenen Substanz gelten. Denn erstens kann es ein Gemisch von zwei verschiedenen, aber bei derselben Temperatur siedenden chemischen Individuen sein; zweitens können auch Verbindungen, deren Siedepunkte an und für sich ziemlich weit voneinander liegen, in bestimmten Proportionen zusammengebracht, Gemische von konstanter Siedetemperatur bilden. Bei der Untersuchung der Erdöle stößt man häufig auf solche Fälle. So z. B. wurde von Miß E. Fortey[2]) aus dem galizischen Benzin in ziemlich großer Menge eine bei konstanter Temperatur von 80,8° siedende Fraktion isoliert, die ihrem gesamten chemischen Verhalten nach als das reine Hexamethylen aufgefaßt werden mußte; als aber später diese Substanz der Wirkung einer Kältemischung ausgesetzt wurde, erwies es sich, daß sie nicht in ihrer ganzen Masse, sondern nur teilweise gefror, und auf diese Weise gelang es schließlich, das wirklich reine Hexamethylen mit dem Siedepunkt 80,85° zu gewinnen; der andere, in kleinerer Menge vorhandene Bestandteil konnte nicht sicher identifiziert werden, ist aber höchstwahrscheinlich ein Heptan. Ebenso scheint die konstant bei ca. 50° siedende Fraktion der amerikanischen, galizischen und russischen Benzine ein Gemisch von Pentamethylen und Trimethylethylmethan zu sein.

Ein Beispiel von konstant siedenden Gemischen aus zwei Verbindungen mit verschiedenen Siedepunkten findet man in Gemischen von Hexan mit Benzol; obwohl reines Hexan bei 68,95°, reines Benzol aber bei 80,2° siedet, kann dem Hexan bis 10% Benzol zugemischt werden,

[1]) Lieb. Ann. **1865**, Suppl. **4**, 51.
[2]) Trans. chem. Soc. **1898**, **73**, 932; **1899**, **75**, 873.

ohne daß sein Siedepunkt auch nur ein wenig steige[1]). Benzol wird auch von den niedriger siedenden isomeren Hexanen leicht mitgerissen, und so kommt es, daß, wenn man kaukasisches oder amerikanisches Benzin fraktioniert und die einzelnen Fraktionen z. B. mit Nitrierungsgemisch behandelt, man die Hauptmenge von Dinitrobenzol nicht aus der Fraktion um 80° herum, sondern aus der zwischen 60° und 70° siedenden gewinnt; ebenso findet sich die Hauptmenge von Dinitrotoluol in der Fraktion 90 bis 100°, obwohl reines Toluol an und für sich bei 110,6° siedet.

Gute Dienste für die Trennung der aus nahe siedenden Komponenten bestehenden Gemische verspricht das neuerdings von Golodetz[2] ausgearbeitete Verfahren zu leisten, das darin besteht, daß man zu dem betreffenden Gemisch eine Flüssigkeit zusetzt, die mit einer der Komponenten ein bei einer niedrigeren Temperatur konstant siedendes Gemisch bildet. So z. B. siedet ein aus 60,45% Benzol und 39,55% Methylalkohol bestehendes Gemisch (unter 760 mm Druck) konstant bei 58,35°; ein Gemisch aus 60,5 g C_6H_6, 242 g C_7H_8 und 39,5 g CH_3OH ergab nun bei der ersten Destillation folgendes:

Grad	gr
58,2	83
58,2 bis 59,8	11
59,8 „ 64	1
64 „ 105	3,5
105 „ 110,3	15
Rest	228,5;

es sind somit gleich beim ersten Destillationsgang 94,4% des Toluols in reinem Zustande gewonnen worden.

Als sicheres Kriterium bei der Beurteilung der chemischen Reinheit der ausgeschiedenen Verbindung wird man immerhin das konstante Sieden nicht betrachten dürfen; sondern nur nachdem man den betreffenden Körper einer partiellen chemischen Umwandlung (z. B. Nitrierung, Oxydation u. dgl.) unterworfen und nun den unangegriffenen Rest mit dem ursprünglichen Körper ganz identisch gefunden hat, wird man der chemischen Individualität des Körpers sicher sein können.

2. Bestandteile der Erdöle.

a) Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe bilden sowohl quantitativ, wie qualitativ den weitaus wichtigsten Bestandteil der Erdöle, und man kann sagen, daß das Wesen der bearbeitenden Erdölindustrie in der Aussonderung gewisser Gruppen dieser Kohlenwasserstoffe in möglichst reinem Zustande besteht. Eine nähere Kenntnis der Natur der Erdölkohlenwasserstoffe

[1]) Jackson und S. Young, Journ. chem. Soc. **1898, 73,** 922.
[2]) Journ. russ. chem. Ges. **1911,** 1041.

ist bisher nur an den verhältnismäßig niedrig siedenden Fraktionen erreicht worden, und auch da ist sie bei weitem nicht vollständig. Wohl nur von den niedrigst (etwa bis 100—120°) siedenden, sog. Benzinfraktionen kann behauptet werden, daß ihre chemische Natur wesentlich aufgeklärt ist, wenn auch hier nur ein Teil der Kohlenwasserstoffe einzeln in reinem Zustande ausgeschieden und identifiziert sind und für die übrigen nur ihre Zugehörigkeit zu bestimmten Reihen festgestellt ist. Aus den nachfolgenden, bis etwa 300° siedenden, sog. Kerosinfraktionen konnten bisher nur vereinzelte Kohlenwasserstoffe in wirklich reinem Zustande isoliert werden, sonst aber, für einen großen Teil der Gesamtfraktion ist sogar die Zugehörigkeit zu bestimmten Kohlenwasserstoffreihen zweifelhaft. Je weiter wir dann bei der Destillation der Erdöle vordringen, um so dürftiger werden unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der Destillate, und bei den höchstsiedenden Schmierölfraktionen müssen wir uns vorläufig im besten Falle mit mehr oder weniger wahrscheinlichen Vermutungen bescheiden. Besser als die anderen sind noch die hochsiedenden Destillate der nordamerikanischen Erdöle durch Mabery und seine Mitarbeiter untersucht worden; aber auch hier ist es bisher eigentlich nur gelungen, diese Destillate in sehr eng siedende Fraktionen zu scheiden; die chemische Individualität dieser Fraktionen ist sehr zweifelhaft, und die von Mabery gefundenen Molekulargewichte und auf Grund dieser Gewichte und der Elementaranalysen aufgestellten Formeln können streng genommen nur die Bedeutung von Mittelwerten beanspruchen; von einer Kenntnis der Struktur dieser Kohlenwasserstoffe kann aber vorläufig erst recht keine Rede sein.

Als einzig sicheres und für alle bekannte Erdöle gültiges Resultat hat sich bisher nur herausgestellt, daß die bei der Destillation aufeinander folgenden Fraktionen immer kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer werden. So z. B. sind die bis etwa 280° (bei 760 mm Hg) siedenden Fraktionen des pennsylvanischen Erdöls zum weitgrößten Teil aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe C_nH_{2n+2} zusammengesetzt; aus den folgenden Fraktionen (etwa von 240 bis 280° bei 50 mm Hg) ließen sich hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} (von $C_{21}H_{42}$ bis $C_{26}H_{52}$) ausscheiden, und weiter (zwischen 290° und 312° bei 50 mm Hg) folgten die noch wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} ($C_{27}H_{52}$ und $C_{28}H_{54}$).[1]) Eine ähnliche Abnahme des Wasserstoff- und Zunahme des Kohlenstoffgehaltes finden wir auch in den aufeinander folgenden Fraktionen des Baku-Erdöls, wie die folgende Tabelle[2]) zeigt:

	% C	% H
Benzin (Fraktion von 75 bis 85°) . .	84,86	15,14
Maschinenöl 0,909	86,2	13,8
Zylinderöl 0,929	87,3	12,7

[1]) Mabery, Amer. Chem. Journ. **1905**, 231.

[2]) Die Prozentzahlen sind aus den Angaben der Autoren auf 100% (C + H) berechnet.

Es muß allerdings betont werden, daß derartige fortschreitende Änderung der elementaren Zusammensetzung nur beim Vergleich ziemlich grober und nicht allzunahe aneinander liegender Fraktionen zum Vorschein kommt; bei genauerer Fraktionierung kann auch umgekehrt vorkommen, daß eine eng siedende Fraktion einen höheren Kohlenstoff- und niedrigeren Wasserstoffgehalt aufweist als die ihr folgende; einen solchen Fall haben wir z. B. im Bakuschen Benzin, dessen Fraktion 48 bis 50° wesentlich aus Pentamethylen mit 85,7% C und 14,3% H, die höhere Fraktion 60 bis 62 ° dagegen aus Diisopropyl mit 83,7% C und 16,3% H besteht.

Ein anderes ganz allgemeines Resultat, das sich aus der näheren Untersuchung verschiedenster Erdöle ergeben hat, ist, daß in jedem Erdöl nicht nur irgendeine, sondern stets sehr viele Kohlenwasserstoffreihen vertreten sind; so z. B. war früher die allgemeine Meinung, daß das pennsylvanische Erdöl ganz vorwiegend und in seinen niederen Fraktionen so gut wie ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe bestehe; genauere Untersuchungen zeigten aber, daß im pennsylvanischen Erdöl auch Naphthene, aromatische und andere Kohlenwasserstoffe enthalten sind, allerdings meist in viel kleineren Mengen, als die gesättigten. Andererseits enthält das Balachanysche Erdöl, das als das Prototyp der naphthenischen Erdöle gilt, in seinen niederen Fraktionen bedeutende Mengen gesättigter und mehrere Prozente aromatischer Kohlenwasserstoffe, die höheren Fraktionen aber bestehen überhaupt nur zum geringsten Teil aus eigentlichen Naphthenen.

Bevor ich nun zur Besprechung der einzelnen Gruppen der Erdölkohlenwasserstoffe übergehe, will ich noch auf die interessante Tatsache hinweisen, daß in den hochsiedenden Fraktionen der Erdöle Kohlenwasserstoffe von so enormer Molekulargröße enthalten sind, wie sie anderswo noch nicht nachgewiesen werden konnten; das mittlere Molekulargewicht eines amerikanischen Zylinderöls wurde nämlich von Normann[1]) nach der Gefrierpunktmethode für schwache Konzentration der Benzollösung gleich 645 gefunden; zieht man in Betracht, daß alle technischen Mineralöle aus ziemlich vielen Fraktionen zusammengestellt werden, so daß die äußeren Glieder des Gemisches ziemlich weit vom Mittel abstehen, so muß man annehmen, daß in dem von Normann untersuchten Öle Kohlenwasserstoffe mit Molekulargewicht bis ca. 700, d. h. mit einer Anzahl von ca. 50 Kohlenstoffatomen enthalten sind.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (Methan- oder Paraffinreihe). Besonders reich an diesen Kohlenwasserstoffen sind die Erdöle von Pennsylvanien, Tegernsee, Galizien u. a. Wie schon oben betont, konzentrieren sich die gesättigten Kohlenwasserstoffe hauptsächlich in den niederen Fraktionen der Erdöle. Aus ganz frischen, nicht verwitterten Erdölen konnten die ersten, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Glieder der Reihe ausgeschieden werden. Von

[1]) Chem. Ztg. **1907**, 117.

Butan angefangen sind bekanntlich verschiedene Isomerien möglich, und zwar um so zahlreichere, je größere Zahl der Kohlenstoffatome das Molekül einschließt; für Butan, Pentan und Hexan sind denn auch alle theoretisch möglichen Isomere in verschiedenen Erdölen aufgefunden worden; weiter in der Reihe aber werden unsere Kenntnisse immer mangelhafter; von 9 theoretisch möglichen Heptanen hat man bisher aus Erdölen nur 4, von 18 möglichen Oktanen nur 2, ebenso nur 2 Nonane und 2 Dekane isoliert, wobei es noch sehr zweifelhaft ist, ob man hier wirklich reine Individua und nicht Gemische von isomeren und sogar homologen Verbindungen in Händen hatte. Die noch höheren Glieder — von $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$ — sind von Mabery[1]) aus dem pennsylvanischen Erdöl in nur je einer Modifikation ausgeschieden und als Kohlenwasserstoffe normaler Struktur aufgefaßt worden. Es ist aber kaum daran zu zweifeln, daß die Maberyschen Produkte keine chemisch reine Individua waren; sie zeigen nämlich fast durchweg niedrigere Siede- und Schmelzpunkte und höhere spezifische Gewichte, als die von Krafft auf synthetischem Wege sukzessive aufgebauten, sicherlich reine normale Kohlenwasserstoffe, was auf eine Beimischung von verzweigten, sog. Isoparaffinen hinweist.

Von etwa Pentadekan $C_{15}H_{32}$ (Schmelzpunkt 10°) angefangen sind die normalen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper. Gemische dieser festen Kohlenwasserstoffe bilden das, was gemeiniglich mit dem Namen Paraffin schlechthin bezeichnet wird. Wenn somit, vom rein chemischen Standpunkte aus, das Paraffin in eine Klasse mit den flüssigen gesättigten Kohlenwasserstoffen der niederen Erdölfraktionen gehört, so nimmt es innerhalb dieser Klasse doch, dank seiner festen Konsistenz, sowie seinen von den übrigen Kohlenwasserstoffen ganz abweichenden Gewinnungsmethoden und Anwendungsweisen, eine besondere Stellung ein und erfordert eine Besprechung für sich.

Der Umstand, daß wir es in Paraffin nicht mit einem chemischen Individuum, sondern mit Gemischen vieler Kohlenwasserstoffe zu tun haben, hat natürlich zur Folge, daß Paraffine aus verschiedenen Erdölen in ihren Eigenschaften (spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Härte usw.) ziemlich weit differieren, ja, daß selbst aus ein und demselben Erdöl, je nach der Gewinnungsmethode, verschiedene Produkte erhalten werden. Diese Sachlage muß man stets auch bei der Beurteilung der Angaben über den Paraffingehalt verschiedener Erdöle im Auge behalten. Die Methoden und Arbeitsweisen, die zur Ausscheidung von niedrig schmelzenden, weicheren Paraffinen hinreichen, bewirken à fortiori auch das Ausscheiden der höher schmelzenden, harten, denn diese sind in verschiedenen Lösungsmitteln weniger löslich, lassen sich leichter ausfrieren usw.; dort dagegen, wo man höher schmelzende, harte Paraffine ausgeschieden hat, kann man noch nicht sicher sein, daß die weicheren, niedrig schmelzenden nicht in Lösung geblieben sind. Da

[1]) Proc. Amer. Philos. Soc. **1903**, 36; Amer. Chem. Journ. **1905**, 251.

aber leider die meisten in der Literatur zerstreuten Daten über den Paraffingehalt verschiedener Erdöle weder genaue Angaben der Bestimmungsweise, noch solche über die Eigenschaften des ausgeschiedenen Paraffins enthalten, so sind sie untereinander immer nur mit größter Vorsicht zu vergleichen.

Das Handelsparaffin, wie es durch Destillation der paraffinhaltigen Rohöle und nachfolgendes Auspressen und Raffination gewonnen wird, ist ein ziemlich harter, kristallinischer Körper; versucht man aber das Paraffin aus dem Erdöle direkt, ohne Destillation, auszuscheiden (z. B. nach der Methode von Zaloziecki, durch Auflösen des Erdöls in Amylalkohol und Fällen mit Äthylalkohol), so erhält man es in Form einer weichen, salbenartigen und ganz amorph aussehenden, niedrig schmelzenden Masse. Scheinbar amorph ist auch das Ozokerit, das, ebenso wie Paraffin, aus höheren Homologen der Methanreihe besteht und genetisch in nahe Beziehung zu den Erdölen gestellt werden muß. Wie läßt sich nun dieser Unterschied erklären und in welcher Beziehung steht das eigentliche, also das Destillationsparaffin zum Ozokerit und zu den weichen „amorphen" Bestandteilen der Erdöle? Vollständige Lösung dieser Frage bleibt leider noch aus; wichtige Beiträge dazu haben aber bereits vor mehr als 20 Jahren die Untersuchungen Zalozieckis[1]) ergeben.

Vor allem gelang es Zaloziecki nachzuweisen, daß in dem „amorphen" Ozokerit kristallinische Paraffine bereits enthalten sind; durch 10maliges Umkristallisieren eines Zeresins[2]) vom Schmelzpunkt 65° aus warmem Amylalkohol wurde ein bei 69° schmelzendes, kristallinisches Paraffin isoliert; die alkoholischen Auszüge ergaben dagegen nach Abdampfen des Alkohols eine salbenartige Masse, die in verschieden hoch schmelzende, amorphe Fraktionen zerlegt werden konnte. Ebenso wurde auch aus den salbenartigen Erdölrückständen von Klentschany ohne Destillation, nur durch 5malige Behandlung mit Amylalkohol (wobei jedesmal der feste Rückstand auf poröser Platte vom anhaftenden Öl befreit wurde) ein kristallinisches Paraffin vom Schmelzpunkt 59° erhalten. Damit ist bewiesen, daß sowohl Ozokerit, wie auch Rohöle kristallinische Paraffine bereits vorgebildet enthalten, daß aber daneben auch solche feste Bestandteile vorkommen, die nicht nur selbst kolloidal sind, sondern auch auf die ersteren kristallisationshindernd wirken, so daß Gemische beider Arten stets als amorph erscheinen. Da man durch Destillation des Ozokerits und der paraffinhaltigen Erdöle kristallisierte Paraffinmassen direkt, also ohne systematische Scheidung mit Lösungsmitteln, erhält, so nimmt Zaloziecki an, daß die kolloidalen, kristallisationshindernden Stoffe dabei entweder eine Zerstörung oder eine Umwandlung in kriystallinischen Zustand erleiden. Nach Zaloziecki gehören die kristallinischen Paraffine der Erdöle und des Ozokerits zur Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe, haben also

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 261 und 318.
[2]) Zeresin ist das gereinigte, von Asphaltstoffen u. dgl. befreite Ozokerit.

die allgemeine Struktur $CH_3.(CH_2)_n.CH_3$; die kolloidalen dagegen sollen Isoparaffine sein, z. B. nach der Formel

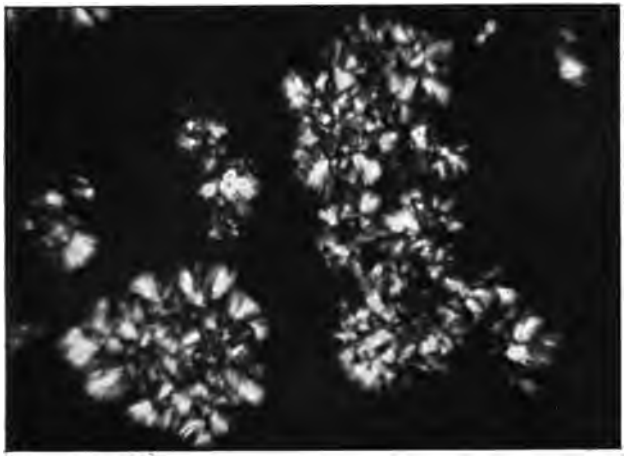
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.(CH_2)_n.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix};$$

bei der Destillation könnten diese Isoparaffine sich in folgender Weise spalten:

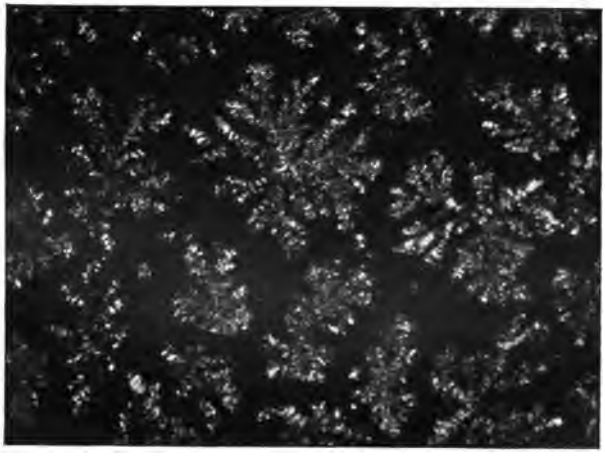
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.(CH_2)_n.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = 2C_2H_4 + CH_3.(CH_2)_n.CH_3;$$

es würden somit normale Paraffine mit kleinerer Kohlenstoffatomenzahl entstehen; da aber die Isokohlenwasserstoffe allgemein bedeutend niedriger als die normalen schmelzen, so könnte dabei der Schmelzpunkt dennoch steigen. Als Resultat der Destillation haben wir somit eine Umwandlung des amorphen niedrig schmelzenden „Protoparaffins" des Rohöls in hartes, kristallinisches „Pyroparaffin", das nach entsprechender chemischer Reinigung das bekannte Handelsparafffin ergibt.

Neben dieser Umwandlung konnte Zaloziecki bei der Destillation der von ihm untersuchten galizischen Erdöle auch eine Neubildung des Paraffins nachweisen. Als er nämlich aus dem dunklen Rohöl von Lipinki alles Protoparaffin durch Alkohol gefällt und die leichten Fraktionen abdestilliert hatte, erhielt er ein dickes Öl, das mit Alkohol keinen Niederschlag mehr abschied; bei der trocknen Destillation dieses entparaffinierten Öles wurde aber dennoch ein Destillat erhalten, aus welchem ziemlich viel Paraffin kristallisierte; dasselbe Resultat ergab ein dunkles Erdöl von Kryg, während das gelbe, asphaltfreie Rohöl von Klentschany nach vorherigem Entparaffinieren bei der nun folgenden Destillation kein Paraffin mehr bildete; auch das dunkle Rohöl von Lipinki, wenn es zuerst mittels Schwefelsäure und Kohle entfärbt und dann schon entparaffiniert und destilliert wurde, ergab im Destillate kein Paraffin mehr. Wenn schon diese Versuche den Gedanken nahe legen, daß ein Teil des Destillationsparaffins sich erst im Laufe der Destillation aus anderen Stoffen neubildet, so muß dem folgenden Versuche Zalozieckis eine noch größere Beweiskraft zugesprochen werden. Aus einem dunklen Rohöle wurden mit Äthyl-Amylalkoholgemisch Protoparaffin und Asphaltpech gefällt und der Fällung durch 10faches Auskochen mit Alkoholgemisch und etwas Benzin das gesamte Paraffin entzogen; daß die Extraktion des Paraffins vollständig war, konnte dadurch bewiesen werden, daß der Rückstand beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ganz verkohlte und verschiedenen Extraktionsmitteln kein Paraffin mehr abgab; bei der Destillation dieses paraffinfreien Asphaltpechs wurde aber ziemlich viel Paraffin gewonnen. Auch der Säuregoudron, der bei der Behandlung eines dunklen paraffinhaltigen Erdöls mit konzentrierter Schwefelsäure entstanden war, ergab nach Auswaschen der Säure bei der Destillation eine Menge Paraffin. Die von Zaloziecki auf Grund dieser Versuche angenommene Möglichkeit der teilweisen Neubildung von Paraffin



Rohöl von Tscheleken.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.



Ölgoudron aus Bakuschem Rohöl.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

bei der Destillation der Erdöle durch Zersetzung asphaltartiger Sauerstoffverbindungen findet Analogien auch in anderen Bildungsweisen von Paraffin; bei der Fabrikation des Paraffins aus Braunkohle wird fast das gesamte Paraffin erst bei der Destillation durch Zersetzung von sauerstoffhaltigen, verseifbaren wachsartigen Verbindungen neu gebildet; eine Neubildung von Paraffin findet auch bei der Destillation der Stearin- und anderer Fettpeche statt usw.

Dies sind die wichtigsten Ergebnisse der eingehenden und grundlegenden Untersuchungen Zalozieckis; unaufgeklärt bleibt noch die Natur der kristallisationshindernden Bestandteile der Erdöle, sowie auch der sauerstoffhaltigen paraffinbildenden Körper. Zalozieckis Annahme, daß diese letzteren asphaltartige Verbindungen seien, kann nicht als genügend begründet gelten, da man z. B. aus einem (gut ausgewaschenen) Säuregoudron, das aus einem paraffinarmen Masut erhalten worden, bei der Destillation kein Paraffin sich bilden sieht; wenn somit Zaloziecki eine solche Bildung dennoch konstatierte (und ganz ähnliche Resultate auch bei der Destillation des Säuregoudrons aus paraffinhaltigen Rohölen von Tscheleken und Tschimion von Herrn Dolgow im Nobelschen Laboratorium in Baku erhalten wurden), so kann es nur auf die Weise erklärt werden, daß die schwefelsäurelöslichen paraffinbildenden (sauerstoffhaltigen?) Körper, von denen Zaloziecki spricht, von den gemeiniglich als Asphaltstoffe bezeichneten Verbindungen verschieden sind. Die Aufklärung dieser ganzen Angelegenheit ist gewiß der Mühe einer weiteren Untersuchung wert.

Die Vorexistenz des kristallinischen Paraffins kann übrigens an manchen Erdölen auch ohne Behandlung mit irgendeinem Lösungsmittel nachgewiesen werden. Die beiliegenden Bilder zeigen die von mir gemachten mikrophotographischen Aufnahmen (im polarisierten Lichte, mit gekreuzten Nicolprismen) eines Ölgoudrons (aus Balachany-Erdöl) und eines bei gewöhnlicher Temperatur abgedunsteten Erdöls von Tscheleken. Da auch verschiedene, allgemein für amorph gehaltene Naturvaseline sich bei der mikroskopischen Betrachtung als kristallinisch erweisen[1]), und zwar um so feiner kristallinisch, je weiter das Rohöl bei ihrer Herstellung konzentriert worden war (vgl. weiter im Kapitel über Destillation), so glaube ich, daß die Totalität der festen Paraffinkohlenwasserstoffe der Rohöle darin als kristallinische Körper enthalten sind, daß aber der Grad der Kristallausbildung durch die Viskosität der anderen Bestandteile der Erdöle bedingt wird; dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Paraffinkohlenwasserstoffe des Ozokerits. Damit würde der übliche Begriff „Protoparaffine" seinen Gehalt verlieren oder sich höchstens noch auf Gemische von Paraffinen mit kristallisationshindernden viskosen Stoffen beziehen können.

Was die einzelnen festen Paraffinkohlenwasserstoffe des Erdöls betrifft, so hat Mabery[2]) aus einem käuflichen amerikanischen Erdöl-

[1]) Vgl. auch Riedels Berichte **1911.**
[2]) Proc. Amer. Acad. **1902, 37,** 565.

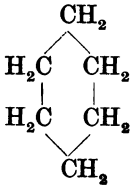
paraffin die Glieder von $C_{23}H_{48}$ (Schmelzpunkt 48°) bis $C_{29}H_{60}$ (Schmelzpunkt 62 bis 63°) und aus dem Rod-wax (einer wachsartigen Masse, die sich an dem Gestänge mancher Bohrlöcher absetzt) bis $C_{35}H_{72}$ (Schmelzpunkt 76°) ausgeschieden. Noch höhere Glieder, mit Schmelzpunkt bis 85 bis 93° und 48 bis 50 Atomen Kohlenstoff im Molekül, hat Krafft[1]), allerdings nicht in reinem Zustande, aus sächsischem Braunkohlenhartparaffin isoliert. Ein hochschmelzender Paraffinkohlenwasserstoff $C_{38}H_{78}$ (Schmelzpunkt 79,4°) findet sich in Galizien (in Bonarka bei Krakau) als Mineral Hatchettin, ist perlweiß und in einer Fläche vollkommen spaltbar, d. h. kristallinisch[2]).

Naphthene. Die Naphthene oder Kohlenwasserstoffe der Polymethylenreihen C_nH_{2n} bilden, neben den Paraffinkohlenwasserstoffen, den wichtigsten Bestandteil verschiedener Erdöle, wenigstens soweit Kohlenwasserstoffe von bekannter Konstitution in Frage kommen. Besonders reich an Naphthenen sind die Erdöle der verschiedenen um Baku gelegenen Felder[3]) (Bibi-Eybat, Balachany, Ssurachany usw.), auch viele galizische, japanische usw.; aber auch solche typisch paraffinische Erdöle, wie das pennsylvanische, enthalten verschiedene Vertreter der Naphthengruppe. Die Naphthene sind, ebenso wie die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, vorwiegend in den niederen Fraktionen der Erdöle konzentriert und treten in den höheren immer mehr zurück, ohne allerdings auch hier ganz zu verschwinden; durch energische Behandlung eines Bakuschen Maschinenöls mit Schwefelsäure und Formaldehyd, sowie mit rauchender Schwefelsäure (wobei also höchstwahrscheinlich ein Teil der Naphthene mitangegriffen wurde) erhielt Herr[4]) 13,3% eines Öles, das beim Schütteln mit rauchender Schwefelsäure am Volumen nicht mehr abnahm und nach Umdestillieren über metallischem Natrium die Zusammensetzung 85,05% C und 14,81% H aufwies, also ein Gemisch von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Naphthenen vorstellte.

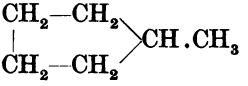
Die Aufklärung der Struktur der Naphtenkohlenwasserstoffe gehörte zu den schwierigeren Aufgaben der organischen Chemie. Zwei Umstände haben hier besonders verwirrend gewirkt: einerseits, daß die Gruppe der Erdölnaphthene nicht ein, sondern zum wenigsten zwei Ringsysteme — das fünf- und das sechsgliedrige — in sich einschließt; andererseits die irrigen Vorstellungen, die lange Zeit über die Struktur der hexahydrierten Benzolderivate geherrscht hatten. Als nämlich durch Untersuchungen verschiedener Forscher[5]) festgestellt wurde, daß die von Markownikow als Naphthene genannten Erdölkohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, trotz ihrer gleichen ele-

[1]) Berichte **1907**, 4779.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. **1909**, 146.
[3]) Die von Markownikow aufgestellte und in die Literatur ohne weiteres übergegangene Behauptung, die Bakuschen Erdöle enthielten ca. 80% Naphtene, entbehrt allerdings jeder Begründung.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1910**, 1302.
[5]) S. besonders Beilstein und Kurbatow, Berichte **1880**, 1818 und 2028; Schützenberger und Jonine, Compt. rend. **41**, 823.

mentaren Zusammensetzung mit Olefinen, in ihrem gesamten chemischen Charakter von Olefinen grundverschieden sind und sich vielmehr wie gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe verhalten (näheres darüber folgt weiter unten); als dann noch unter den Einwirkungsprodukten der rauchenden Salpetersäure auf diese Naphthene auch Nitroderivate der Benzolkohlenwasserstoffe aufgefunden wurden (was übrigens in den meisten Fällen wohl der Verunreinigung der Naphthene mit Benzolen zu verdanken war), lag der Gedanke nahe und wurde zum erstenmal von Beilstein und Kurbatow ausgesprochen, daß die Erdölnaphthene mit den hexahydrierten Benzolderivaten identisch seien. Diese, durch Reduktion der Benzolkohlenwasserstoffe mittels Jodwasserstoff erhaltenen und besonders eingehend von Wreden untersuchten Körper haben ja auch die elementare Zusammensetzung C_nH_{2n}, verhalten sich gegen Haloide und andere Reagenzien ebenfalls nicht wie Olefine, sondern wie gesättigte Kohlenwasserstoffe und sollten sich durch Salpetersäure auch in Nitroderivate der Benzole überführen lassen (diese letztere Angabe hat sich allerdings später als irrtümlich erwiesen). Da aber die hexahydrierten Benzole (sog. Wredensche Kohlenwasserstoffe) ohne weiteres von allen Forschern als sechsgliedrige Ringsysteme, d. h. als Derivate des sog. Hexamethylens

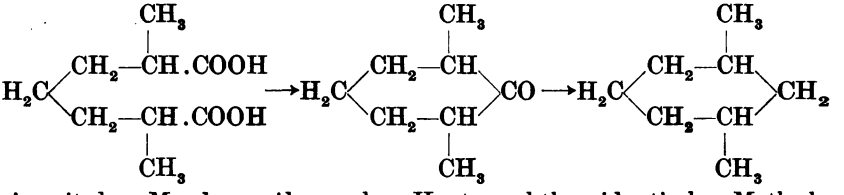


aufgefaßt wurden, so mußten folgerichtig auch die Erdölnaphthene zu Hexamethylenen zugezählt werden. Nun aber gelang es Bayer, das Hexamethylen (oder Zyklohexan) synthetisch, vermittelst Reaktionen darzustellen, die über die Struktur dieses Körpers keine Zweifel übrig lassen konnten (nämlich durch Reduktion der Succinylbernsteinsäure), und ganz unerwarteterweise zeigte sich dieser Körper von dem Hexahydrobenzol Wredens und dem Hexanaphthen Markownikows verschieden. Der Widerspruch wurde aufgeklärt erst, als Kishner durch erneute Untersuchung des Wredenschen Hexahydrobenzols zeigte, daß dieses nicht einen sechs-, sondern einen fünfgliedrigen Ring in sich einschließt und die Struktur eines Methylpentamethylens



hat. Somit wurde auch das mit dem Wredenschen Produkt identische, bei ca. 72° siedende Hexanaphthen als ein Pentamethylenderivat erkannt, während ein anderes, bei ca. 80° siedendes, von Markownikow ebenfalls aus Bakuschem Benzin isolierte Hexanaphthen mit dem Bayerschen Hexamethylen identifiziert werden konnte. Damit war also die Anwesenheit von zwei Ringsystemen der Polymethylene im

Bakuschen Erdöl nachgewiesen, und durch spätere Forschungen, besonders die von Markownikow[1]), Zelinsky und Aschan, ist eine größere Zahl der Derivate sowohl des Penta-, wie des Hexamethylens aus den Erdölen von Baku isoliert worden. Auch in anderen Erdölen sind Vertreter dieser beiden Ringsysteme aufgefunden und zum Teil mit synthetisch dargestellten Verbindungen von zweifellos feststehender Struktur identifiziert worden; besonders wichtige Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken wir Zelinsky, der, von methylierten zweibasischen Säuren ausgehend, durch trockene Destillation ihrer Kalziumsalze und Reduktion der dabei entstehenden Ringketone zu entsprechenden methylierten Polymethylenen gelangte[2]); so z. B. erhielt er ein mit dem Oktonaphthen Markownikows identisches Dimethylhexamethylen aus der Dimethylpimelinsäure:



ein mit dem Markownikowschen Heptanaphthen identisches Methylhexamethylen aus der Methylpimelinsäure, ein mit diesem Heptanaphthen isomeres, ebenfalls in Erdölen vorkommendes Dimethylpentamethylen aus der Dimethyladipinsäure usw.

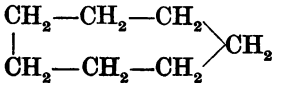
Es ist bisher die chemische Struktur nur folgender Naphthene aufgeklärt worden:

		Sdp.	Spez. Gew.
Pentanaphthen	= Pentamethylen C_5H_{10} . . .	50—51°	$0{,}751^{20.5}_{20.5}$
Hexanaphthen	= Hexamethylen C_5H_{12} . . .	80,8°	$0{,}7788^{19.5}_{4}$
,,	= Methylpentamethylen $CH_3.C_5H_9$	72°	$0{,}7474^{21}_{4}$
Heptanaphthen	= Methylhexamethylen $CH_3.C_6H_{11}$	103°	$0{,}7662^{18.5}_{4}$
,,	= 1.3-Dimethylpentamethylen $(CH_3)_2.C_5H_8$	91—91,5°	$0{,}7410^{24}_{4}$
Oktonaphthen	= 1.3-Dimethylhexamethylen $(CH_3)_2.C_6H_{10}$	120°	$0{,}7736^{18}_{4}$

Die Struktur der höheren Naphthene ist entweder gar nicht oder nicht mit Sicherheit bekannt; aus den russischen Erdölen sind noch Glieder (zum Teil verschiedene Isomere) bis $C_{15}H_{30}$, aus dem pennsylvanischen bis $C_{26}H_{52}$ ausgeschieden worden. Ob in Erdölen auch Vertreter noch anderer Ringsysteme vorkommen, ist unentschieden; das zu hohe spez. Gewicht der Normalpentanfraktion des russischen Petroläthers ließ Markownikow vermuten, daß hier vielleicht eine Beimengung

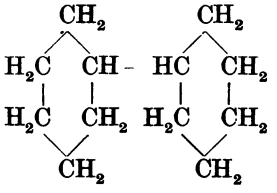
[1]) Ann. Chim. Phys. **1884**, II, 372; Lieb. Ann. **301**, 154; **302**, 37; **307**, 342.
[2]) Berichte **28**, 780.

von Tetramethylen vorliege; bisher ist es aber bei bloßer Vermutung geblieben. Ebenso unsicher ist das von Markownikow angenommene Vorkommen des siebengliedrigen Suberans

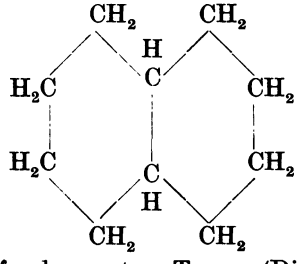


in der 115 bis 120° Fraktion des kaukasischen Erdöls.

In naher Verwandtschaft zu den Naphthenen scheinen auch diejenigen aus verschiedenen Erdölen isolierten Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} usw. zu stehen, die weder Brom addieren, noch von Salpeter- und Schwefelsäure in der Kälte angegriffen werden und somit weder Doppelbindungen enthalten, noch zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen gezählt werden können. Hierher gehören z. B. die von Coates[1]) aus dem Louisiana-Erdöl isolierten, terpenartig riechenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ bis $C_{13}H_{24}$ (und wahrscheinlich auch C_8H_{14} und C_9H_{16}), die von Mabery (l. c.) aus dem pennsylvanischen Erdöl ausgeschiedenen $C_{27}H_{52}$ und $C_{28}H_{54}$ usw. Die Struktur solcher, keinen ungesättigten oder aromatischen Charakter zeigender Kohlenwasserstoffe kann auf zweierlei Weise zu derjenigen der Naphthene in Beziehung gebracht werden: entweder sind zwei oder mehrere Polymethylenringe miteinander durch einfache Bindungen gebunden, wie z. B.



oder aber es findet eine partielle Verschmelzung zweier oder mehrerer Polymethylenringe statt, wie z. B.



Die Kohlenwasserstoffe des ersten Typus (Di- und Polynaphthene) würden hydrierten Diphenylderivaten, die der zweiten den hydrierten Naphthalin-, Anthrazen-, Phenantren- u. dgl. Verbindungen entsprechen. Kohlenwasserstoffe beider Typen sind synthetisch dargestellt und den in Rede stehenden Erdölkohlenwasserstoffen zum Teil sehr

[1]) Journ. amer. chem. Soc. **1906**, 384.

ähnlich gefunden worden. So z. B. entstehen Dihexamethylen $C_6H_{11}.C_6H_{11}$ und Dimethyldihexamethylen $CH_3.C_6H_{10}.C_6H_{10}.CH_3$ durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Hexamethylenjodid $C_6H_{11}J$ resp. Methylhexamethylenjodid $CH_3.C_6H_{10}J$, als ölige, gegen Brom, Salpeter- und Schwefelsäure, sowie gegen Permanganat beständige, in der flüssigen Luft glasartig erstarrende Flüssigkeiten (Kursanow)[1]). Andererseits haben Liebermann und Spiegel[2]) durch Reduktion von Acenaphthen $C_{12}H_{10}$, Fluoren $C_{13}H_{10}$, Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Reten $C_{18}H_{14}$ und Picen $C_{22}H_{36}$ entsprechende Perhydrüre, zum Teil als feste, zum Teil als ölige, gegen Ragenzien beständige Körper erhalten; so z. B. ist das Retenperhydrür $C_{18}H_{30}$ ein ziemlich dickes, bei 336° siedendes Öl, wird von Schwefel- und Salpetersäure, sowie von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und besitzt auch, wie die Schmieröle, eine (bläuliche) Fluoreszenz. Der direkte Nachweis der Polynaphthene in Erdölen (abgesehen von dem von Roß und Leather[3]) aus dem Borneoerdöl ausgeschiedenen und von ihnen für Dekahydronaphthalin gehaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$) ist bisher noch nicht gelungen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind in allen bisher untersuchten Erdölen aufgefunden worden; in den meisten Fällen ist allerdings ihr Gehalt nicht groß; es sind aber auch Erdöle bekannt geworden, die an aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr reich sind; so vor allem verschiedene Erdöle der Sundainseln (z. B. dasjenige von Java und Borneo), auch einige rumänische usw. Durch Behandlung verschiedener Erdöldestillate mit Salpeterschwefelsäure haben Edeleanu und Gané[4]) folgende Ausbeuten an Nitroverbindungen erhalten:

Erdöl aus	Pennsylvanien %	Bustenari (Rumänien) %	Moreni (Rumänien) %	Java %
Benzin . . .	5,5	8,6	11	29
Kerosin . .	13	43	39	55
Gasöl . . .	41	78	82	110

Allerdings ist es nur für die niederen Fraktionen (Benzin und gewissermaßen auch Kerosin) als sicher anzunehmen, daß es eben in erster Linie aromatische Kohlenwasserstoffe sind, aus denen sich diese Nitroprodukte gebildet haben, denn einerseits konnten diese Nitroprodukte mit bekannten Nitro- und Polynitroderivaten der aromatischen Kohlen-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1902**, 221.

[2]) Berichte **1889**, 135 und 779.

[3]) Analyst **1906**, **31**, 284; dieser Kohlenwasserstoff ist aus der bei ca. 200° siedenden Fraktion des Borneoöls nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom erhalten worden, als ein bei 169,5° siedendes Öl, vom Mol.-Gewicht 133,4 (bez. 138), spez. Gewicht $0{,}843\,{}^{15°}$ und $n = 1{,}4507$; das durch Reduktion des Bambergerschen Tetrahydronaphtalins dargestellte Dekahydronaphtalin siedete bei 170 bis 173°, hatte spez. Gewicht $0{,}8426\,{}^{15°}$ und $n = 1{,}4486$. Aus dem Produkt der Nitrierung derselben Fraktion konnte ein Dinitrotetrahydronaphthalin ausgeschieden werden.

[4]) Rev. gén. pétr. **1910**, 393.

wasserstoffe identifiziert werden, andererseits ließen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Benzin- und Kerosinfraktionen verschiedener Erdöle auch durch Einwirkung von Schwefelsäure in Form von Sulfosäuren ausscheiden und identifizieren. Ob aber die aus den höheren Fraktionen gewonnenen Nitroprodukte nur oder auch vorzugsweise Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind, muß stark bezweifelt werden; so z. B. ist die von Edeleanu und Gané aus dem pennsylvanischen Gasöl erhaltene Ausbeute an Nitroprodukten viel höher, als man es auf Grund der Zusammensetzung des pennsylvanischen Erdöls erwarten sollte, falls sich an ihrer Bildung nur aromatische Kohlenwasserstoffe beteiligen würden.

Es wurden früher Zweifel ausgesprochen[1]), ob denn die aromatischen Kohlenwasserstoffe bereits in den Rohölen vorgebildet enthalten seien und nicht vielmehr erst bei der Destillation als Zersetzungsprodukte anderer Verbindungen entstünden. Daß diese Zweifel unbegründet sind, wurde von Poni[2]) überzeugend nachgewiesen; er destillierte ein Campina-Rohöl bei 30 bis 40 mm Vakuum aus einem Glaskolben im Sandbade und untersuchte die bis 70° übergehenden Fraktionen; da die Temperatur des Sandbades nicht mehr als um 8 bis 10° die der siedenden Flüssigkeit überstieg, konnte von einer Überhitzung und Zersetzung während der Destillation keine Rede sein; nichtsdestoweniger wurden aus diesen Destillaten durch Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (also unter Bedingungen, unter denen Naphthene sich nicht nitrieren lassen) Nitroderivate von Toluol, m-Xylol, Methylen und ps-Cumol erhalten, und zwar betrug die Gewichtsabnahme der Fraktionen 0,775 bis 0,792 im Durchschnitt 23,6%.

Was die nähere Art der in Erdölen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe betrifft, so sind bisher hauptsächlich Benzol und seine Derivate, sowohl methylierte (Toluol, Xylol, Pseudocumol, Durol, Isodurol), wie auch solche mit längeren Seitenketten (Äthylbenzol, Diäthylbenzol, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol usw.) aufgefunden worden; auch Naphthalin, sowie Methyl- und Dimethylnaphthaline[3]) sind in verschiedenen Erdölen mit Sicherheit nachgewiesen worden; die von Mabery[4]) erhaltene Fraktion 220 bis 222° eines kalifornischen Erdöls erwies sich sogar so reich an Naphthalin, daß sie im Kühler, infolge der Ausscheidung der Naphthalinkristalle, fest wurde; das Borneorohöl soll nach Jones und Wootton[5]) ca. 6 bis 7% Naphthalinkohlenwasserstoffe enthalten. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, daß in Erdölen auch Vertreter noch anderer polyzyklischen, nicht hydrierten Kohlenwasserstoffreihen enthalten sind; durch Behandlung der über 200° siedenden Fraktionen des Balachany-, resp. des Bustenari-Erdöls

[1]) Z. B. von Aschan, Lieb. Ann. **324**, 1.
[2]) Monit. pétr. **1907**, 569.
[3]) Tamann, D.R.P. 95579; Krämer, Verhandl. d. Ver. Gewerbefl. **1885**, 288 und Berichte **1887**, 599 u. a.
[4]) Journ. Soc. chem. Ind. **1900**, 502.
[5]) Journ. Chem. Soc. **1907**, **91**, 1146.

mit rauchender Schwefelsäure und Spaltung der gebildeten Sulfosäuren mit Salzsäure oder überhitztem Wasserdampf haben Markownikow[1]) einerseits, Edeleanu[2]) andererseits Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n-10} ($C_{11}H_{12}$ und $C_{12}H_{24}$) und C_nH_{2n-12} ($C_{13}H_{14}$) ausgeschieden; die nähere Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Unter diesem gemeinsamen Namen will ich hier alle diejenigen, sonst sehr verschiedenartigen Erdölkohlenwasserstoffe zusammenfassen, die wenigstens eine Doppel- oder dreifache Bindung enthalten. Hierher müssen somit sowohl Olefine, Azetylene und ähnliche Reihen, wie auch teilweise hydrierte zyklische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Terpene, gezählt werden. Solches Zusammenfassen rechtfertigt sich dadurch, daß alle diese Kohlenwasserstoffe, trotz der Verschiedenheit ihrer Struktur, sich in ihrem chemischen Verhalten in vielen Punkten sehr ähnlich sind; so vor allem in der Fähigkeit, Haloide glatt zu addieren, in ihrem Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, sowie in der verhältnismäßig leichten Oxydierbarkeit und Neigung zur Polymerisation. Das Additionsvermögen für Brom und Jod kann somit als ein relativer Maßstab für den Gehalt der Erdöle und Erdöldestillate an ungesättigten Verbindungen dienen, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß auch die in Erdölen enthaltenen und später zu besprechenden sauerstoff- resp. schwefelhaltigen Asphalt- und Harzstoffe ungesättigter Natur sind und Haloide zu addieren vermögen.

Die sog. Brom- und Jodzahlen der nacheinanderfolgenden Destillatfraktionen eines und desselben Erdöles nehmen ganz allgemein stark zu, wie es z. B. aus folgender Tabelle zu ersehen ist, die die im hiesigen Laboratorium bestimmten Jodzahlen (nach Hübl) einer Reihe von Destillaten, gereinigten Ölen und Destillatrückständen aus russischem (Balachany-) Rohöl angibt:

Kerosindestillat	0,75
Spindelöldestillat	6,32
Maschinenöldestillat	2,82
Zylinderöldestillat	8,00
Kerosin, gereinigt	0,31
Spindelöl, gereinigt	1,18
Maschinenöl, gereinigt	4,44
Zylinderöl, gereinigt	5,81
Rohöl	1,86
Masut[3])	2,90
Ölgoudron[4]), spez. Gewicht 0,925	6,70
Ölgoudron, spez. Gewicht 0,950	8.95

[1]) Lieb. Ann. **284**, 89.
[2]) Monit. pétr. **1908**, 493.
[3]) d. h. Erdölrückstände nach Abtreiben von Benzin und Kerosin.
[4]) d. h. Rückstände nach Abtreiben von Schmierölen.

Da eine und dieselbe Brom- oder Jodzahl einer um so größeren Prozentmenge von ungesättigten Verbindungen entspricht, je größer das Molekulargewicht dieser letzteren, d. h. je höher die Siedegrenzen einer Fraktion, so kann man im allgemeinen sagen, daß die höheren Erdölfraktionen viel reicher an ungesättigten Verbindungen (und höchstwahrscheinlich auch an ungesättigten Kohlenwasserstoffen) sind als die niederen. Sehr groß ist aber der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen auch in den hochsiedenden Erdöldestillaten kaum anzunehmen, wenigstens wenn man die Additionsfähigkeit für Haloide, als eine stets obligatorische Eigenschaft von Doppelbindungen betrachtet. So z. B. entspricht die soeben angeführte Jodzahl des russischen Maschinenöldestillates, in Berücksichtigung des von Normann gefundenen durchschnittlichen Molekulargewichts der Maschinenöle gleich 350 bis 400 und in der Annahme, daß nur eine Doppelbindung im Molekül enthalten ist, einem Gehalt von etwa 12,5 bis 14% an ungesättigten Verbindungen, woran noch, wie soeben betont, auch die Asphalt- und Harzstoffe beteiligt sind. Wenn man sich der leichten Polymerisierbarkeit und Oxydierbarkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erinnert, so wird es klar, daß ein bedeutender Gehalt an solchen Verbindungen, besonders in den niederen Fraktionen der Erdöle, auch gar nicht zu erwarten ist.

Was die nähere Natur der in Erdölen enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe betrifft, so ist darüber noch äußerst wenig bekannt. Von den Vertretern der Äthylenreihe sind von Le-Bel[1]) in den Destillaten des Pechelbronner Erdöls Amylen, zwei isomere Hexylene und höhere Homologe nachgewiesen worden; Le-Bel selbst aber hält diese Verbindungen für Zersetzungsprodukte der Destillation. Kleine Mengen Olefine haben Balbiano und Paolini[2]) in amerikanischen (pennsylvanischen) Leuchtölen mittels Quecksilberacetat (Olefine geben damit kristallinische Doppelverbindungen) nachgewiesen; auch hier wird es sich wohl um Zersetzungsprodukte handeln, was um so wahrscheinlicher ist, als dieselbe Reaktion in russischen Kerosinen versagte und bei der Fabrikation der pennsylvanischen Kerosine von der zersetzenden Destillation (sog. Craking) weitgehender Gebrauch gemacht wird; die amerikanischen Leuchtöle haben aus diesem Grunde auch viel höhere Brom- und Jodzahlen als die russischen (für diese fand Graefe[3]) Jodzahlen 0 bis 1,6, für galizische 0,1, amerikanische 5,5 bis 16,5). In kleineren Mengen sind verschiedene Olefine — Hexylen, Heptylen, Oktylen usw. von Mabery und Quayle[4]) auch aus kanadischen Destillaten ausgeschieden und in Form von Bromüren identifiziert worden.

Einiges scheint auch auf das Vorhandensein von Azetylenkohlenwasserstoffen in Erdölen (richtiger in Erdöldestillaten, möglicherweise also auch infolge von Zersetzung) hinzuweisen; so z. B. fand Markow-

[1]) Compt. rend. **75**, 267; **81**, 967.
[2]) Chem.-Ztg. **1901**, 932.
[3]) Chem. Rev. **1905**, 270.
[4]) Amer. Chem. J. **1906**, 404.

nikow[1]) in einer leichten Benzinfraktion eine sehr merkbare weißliche Trübung bei Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung[2]); Charitschkoff[3]) glaubt durch Behandlung des Grosny-Kerosins mit Sublimat ein Gemisch von Merkaptiden mit Azetylenquecksilberverbindungen erhalten zu haben.

Auch das Vorkommen von Terpenen resp. anderen teilweise hydrierten zyklischen Kohlenwasserstoffen in Erdölen kann vorläufig nur vermutungsweise angenommen werden. In der Literatur finden sich allerdings auf Zalozieckis[4]) Versuche gestützte Angaben über das Vorkommen von Terpenen im galizischen Erdöl; die Natur der von Zaloziecki aus den alkalischen Abfallaugen eines galizischen Benzins isolierten Kohlenwasserstoffe kann aber nicht als sicher festgestellt betrachtet werden, wenn auch ihr terpenartiger Geruch, leichte Polymerisierbarkeit und hohe Additionsfähigkeit für Brom, wobei kristallinische Produkte entstehen, ihre Verwandtschaft zu den Terpenen wahrscheinlich machen; abgesehen von der noch nicht aufgeklärten Struktur dieser Kohlenwasserstoffe, müßte aber noch untersucht werden, ob sie sich nicht erst bei der Destillation, resp. bei der Schwefelsäurereinigung oder nachfolgender Behandlung der Abfallaugen gebildet haben: wurden ja diese, zwecks der Spaltung der darin enthaltenen Schwefelsäureverbindungen, einer energischen Behandlung mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Ähnlicher Natur scheint auch das neutrale, leicht verharzende, schwach terpenartig riechende Öl zu sein, das sich aus der nach der Kalkreinigung des Bakuschen Kerosins abfallenden Kalkseifenmasse mit Äther extrahieren läßt[5]).

Ein höchst interessantes, an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und anderen ungesättigten Verbindungen besonders reiches Erdöl wurde in Grise auf Java gefunden[6]). Das Rohoel ist sehr schwer (0,970), sirupdick, nelkenbraun, besitzt einen terpenartigen Geruch und trocknet in dünnen Schichten an der Luft ein; mit Wasserdampf ließen sich daraus etwa 10% eines zwischen 180 bis 265° siedenden Gemisches von Kohlenwasserstoffen (mit 82,2% C und 13,5% H) abtreiben, die Brom lebhaft absorbierten. Leider ist die Natur dieser Kohlenwasserstoffe nicht näher untersucht worden.

b) Chemisches Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe.

Wir wollen uns nun zur Besprechung der Frage wenden, wie sich die Hauptgruppen der Erdölkohlenwasserstoffe gegenüber verschiedenen

---

[1]) Lieb. Ann. **301**, 154.

[2]) Auch die Bildung von gallertartigen Körpern beim Kochen verschiedener Erdöldestillate mit metallischem Natrium faßt Markownikow als ein Indizium für das Vorhandensein von Acetylenderivaten; diese Gallerte dürfte aber vielmehr aus Natronseifen der Naphthensäuren bestehen.

[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1887**, 270.

[4]) Dinglers Journ. **290**, 258; Berichte **1894**, 2081.

[5]) Stepanow, Trudi Bakuer Techn. Ges. **1898**, 300.

[6]) Zaloziecki, Naphtha **1900**, 222.

chemischen Reagenzien verhalten. Eine detaillierte Behandlung dieser Frage gehört in reine organische Chemie und würde auch viel mehr Raum in Anspruch nehmen, als er hier zu Gebote steht. Ich werde mich daher nur bei den wichtigsten Reaktionen aufhalten und vor allem diejenigen Resultate zur Sprache bringen, die direkt an verschiedenen Erdölfraktionen gewonnen worden sind.

Will man das chemische Verhalten der vier Hauptgruppen der Erdölkohlenwasserstoffe im allgemeinen charakterisieren, so müssen sie, nach abnehmendem Grade ihrer Reaktionsfähigkeit, in folgende Reihe geordnet werden: ungesättigte (d. h. wenigstens eine Doppel- oder dreifache Bindung enthaltenden), aromatische, alizyklische (Naphthene und Polynaphthene) und paraffinische. Mit wenigen Ausnahmen lassen sich die ersteren am leichtesten oxydieren, reduzieren, kondensieren, halogenisieren usw., wobei stets eben die Doppelbindung den ersten Angriffspunkt bildet. Bei den drei übrigen Gruppen kann man im allgemeinen beobachten, daß einerseits die Zunahme der Molekülgröße, andererseits die Anhäufung von Methylgruppen und überhaupt von Seitenketten die Reaktionsfähigkeit bedeutend erhöht; dieser Einfluß ist so stark, daß selbst in der Gruppe der paraffinischen Kohlenwasserstoffe, die doch für die widerstandsfähigste gilt, die Glieder mit tertiärem Kohlenstoff sich leicht nitrieren, sulfonieren und oxydieren lassen. Dieser Umstand erschwert sehr stark die Trennung und Identifizierung der verschiedenen Erdölkohlenwasserstoffe, besonders in den höheren Fraktionen, und zwar um so mehr, als man bei der Behandlung verschiedener Kohlenwasserstoffe häufig auch noch auf sog. Induktionswirkungen stößt, d. h. findet, daß eine Verbindung, die an und für sich gegen ein Reagens indifferent ist, von diesem angegriffen wird, sobald sie mit einer anderen Verbindung gemischt ist, die ihrerseits mit diesem Reagens in Wechselwirkung tritt. So z. B. fand Markownikow[1]), daß das quaternäre Hexan (Trimethyläthylmethan) sich in reinem Zustande von Salpetersäure 1,235 bei 100° kaum angreifen läßt; ist es dagegen mit dem viel leichter angreifbaren Pentamethylen verunreinigt, so wird es unter denselben Bedingungen ziemlich energisch nitriert. Wenn daher zwei Forscher mit Produkten verschiedenen Reinheitsgrades arbeiten, so können sie leicht zu widersprechenden Resultaten gelangen.

Man muß somit bei der Beurteilung der bei der Behandlung selbst enger Fraktionen erhaltenen Resultate sehr vorsichtig sein, d. h. darf hier nicht ohne weiteres Schlüsse verwerten, die für chemisch reine Individua gelten. Weiß man z. B., daß niedere Paraffine und Naphthene in reinem Zustande von Salpeterschwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur nicht angegriffen werden, und findet andererseits bei der Behandlung irgendeiner Erdölfraktion, daß 50% derselben in Nitroverbindungen übergeführt werden, so kann man noch nicht sicher sein, daß diese Fraktion zur Hälfte aus aromatischen Kohlenwasserstoffen

[1]) Berichte 1899, 1445.

besteht, sondern muß auch mit der Möglichkeit einer Beimischung von verzweigten Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen rechnen. Dieser Umstand ist besonders bei der Untersuchung der höheren Erdölfraktionen zu beachten, da eben die Reaktionsfähigkeit oder, besser vielleicht zu sagen, die Angreifbarkeit der meisten chemischen Verbindungen mit ihrem Molekulargewicht zunimmt. Die Untersuchung der höheren Erdölfraktionen wird dadurch zu einer der schwierigsten chemischen Aufgaben.

Haloide. In ihrem Verhalten gegenüber den Haloiden lassen sich die ungesättigten, also wenigstens eine Doppelbindung enthaltenden Kohlenwasserstoffe von den drei übrigen Gruppen (paraffinischen, aromatischen und gesättigten alizyklischen) ziemlich scharf unterscheiden; während nämlich in diesen letzteren durch Haloide entweder einfache Substitution, d. h. ein Ersatz von einem oder mehreren Wasserstoffatomen durch gleiche Zahl Haloidatome, oder eine Substitution mit Spaltung des Moleküls stattfindet, werden Haloide von ungesättigten Kohlenwasserstoffen einfach fixiert[1]), indem sich an jede Doppelbindung zwei Haloidatome anlagern. Die Aufnahmefähigkeit für Haloide, speziell für Brom und Jod, gilt daher im allgemeinen als ein Kriterium für den Gehalt einer Fraktion an ungesättigten Verbindungen.

Was die Substitution der Wasserstoffatome durch Haloide innerhalb der Gruppen der paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe betrifft, so nimmt ihre Leichtigkeit in eben dieser Reihenfolge zu, und zwar wirkt Chlor im allgemeinen bedeutend energischer ein, als Brom oder gar Jod.

Erwähnenswert ist noch, daß die Einwirkung von Brom auf Naphthene, falls sie durch hohe Temperatur oder solche Katalysatoren wie Aluminiumbromid aktiviert wird, gleichzeitig zur Umwandung des Hexamethylen in den Benzolring führt; so z. B. wurde von Konowalow aus dem Nononaphthen durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid das Tribrompseudocumol, von Zelinsky aus Hexamethylen durch Erhitzen mit Brom bei 150 bis 200° das sym. Tetrabrombenzol erhalten usw.

Eine sehr energische Halogenisierung (bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Metallchloriden) kann auch innerhalb der sonst so resistenten paraffinischen Kohlenwasserstoffe Spaltungen hervorrufen; durch solche erschöpfende Chlorierung des pennsylvanischen Kerosins mit Antimonpentachlorid bei 450° hat Hartmann[2]) hauptsächlich Hexachlormethan, Hexachlorbenzol, daneben Tetrachlormethan und Perchlormeesol erhalten.

Sauerstoff. Die leichte Oxydierbarkeit der Rohöle an der Luft ist eine längst bekannte Erscheinung; in sog. „freien Austritten", d. h. Stellen, wo es auf die Erdoberfläche hindurchsickert oder auch kleinere

[1]) Unter besonderen Bedingungen vermögen übrigens auch aromatische Kohlenwasserstoffe Haloide zu addieren.

[2]) Berichte 1891, 1019.

oder größere Seen bildet, ist das Rohöl stets nicht nur durch Verdunstung verdickt, sondern auch stark sauerstoffhaltig und reich an Asphaltstoffen. Der Einwirkung des Luftsauerstoffs unterliegen, selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, auch alle Erdölprodukte: sie vergilben und trüben sich, scheiden flockenartige Niederschläge aus, erlangen mehr oder weniger stark saure Reaktion. Leider ist weder das Verhalten der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen, noch der Mechanismus dieser Oxydationsprozesse irgendwie genau untersucht worden, so daß man aus den wenigen diesbezüglichen Arbeiten höchstens einige vorläufige Fingerzeige, aber keine sichere Schlüsse gewinnen kann.

Schon a priori muß man als wahrscheinlich annehmen, daß es vorzugsweise ungesättigte, sowie hochmolekulare und verzweigte Kohlenwasserstoffe der anderen Gruppen sind, die sich durch den Luftsauerstoff oxydieren lassen. In der Tat ist es eine allgemeine Regel, daß unraffinierte Destillate sich viel schneller als die raffinierten oxydieren; die Reinigung mit Alkalien allein, d. h. Ausscheidung nur von Säuren und Phenolen, genügt nicht, um die Oxydation eines Destillates bedeutend abzuschwächen, sondern es ist dazu auch die Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure, die die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie Asphaltstoffe in sich aufnimmt, durchaus nötig; und zwar ist die Widerstandsfähigkeit eines Erdölprodukts gegen Luftsauerstoff um so größer, je gründlicher es mit Schwefelsäure gereinigt worden war. Auch lassen sich überhitzte und zum Teil zersetzte, d. h. an ungesättigten Verbindungen reiche Destillate viel leichter oxydieren als normale, unzersetzte. Andererseits oxydieren sich die höheren, d. h. an verzweigten und hochmolekularen Kohlenwasserstoffen reicheren Fraktionen im allgemeinen leichter als die niederen; so z. B. absorbierte (aus der Luft) 1 kg russisches Spindelöl, mit freier Oberfläche von ca. 180 qcm, in 12 Stunden bei 120° 303 ccm Sauerstoff, 1 kg Zylinderöl, unter gleichen Bedingungen, 605 ccm. Die Luftoxydation wird durch Licht sehr stark beschleunigt, resp. erst überhaupt eingeleitet; beim Aussetzen einer offenen Flasche mit gereinigtem Kerosin an direktes Sonnenlicht beobachtete Ostreiko[1]) schon am Ende desselben Tages eine Opaleszenz, am zweiten Tage Trübung, nach mehreren Tagen einen braunen Niederschlag, und nach Verlauf einiger Wochen betrug die Menge des Niederschlages ca. 0,6 g (aus 300 g Kerosin), wovon 0,2 g wasserlöslich, 0,4 g in Wasser unlöslich, in Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure löslich waren; gleichzeitig verfärbte sich Kerosin stark gelb und erlangte einen stechenden Geruch und eine stark saure Reaktion. Nach Charitschkoffs Meinung sind die Körper, die sich bei der Luftoxydation des Kerosins bei gewöhnlicher Temperatur bilden, mit den später zu besprechenden Asphaltogensäuren identisch.

Eine größere Beständigkeit gegen Luftoxydation besitzen die niedriger siedenden, aus Grenzkohlenwasserstoffen bestehenden Fraktionen der Erdöle; aber auch an diesen geht die längere Einwirkung

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1895, Nr. 2.

von Luft, bei gleichzeitiger Belichtung, nicht spurlos vorbei. So hat Marshall[1]) aus einem zwischen 20° und 50° siedenden pennsylvanischen Petroläther, nach 30 Tage langem Stehen an diffusem Sonnenlicht in einer verschlossenen, aber einen Luftraum enthaltenden Flasche, nach Abdunsten einen gelblichen wachsartigen Rückstand (0,0072 g aus 200 ccm) enthalten, der sich beim Erhitzen bis 100° schwärzte und hart wurde.

Eine ziemlich starke Oxydation durch Luftsauerstoff im Sonnenlichte hat Weger[2]) auch an reinen Kohlenwasserstoffen gesättigten Charakters beobachtet; so z. B. zeigte Hydrinden nach solcher Behandlung eine Zunahme des spez. Gewichts von 0,907 auf 1,002, stark saure Reaktion, gelbe Farbe und 8,8% Sauerstoffgehalt; im Dunkeln blieb es dagegen so gut wie unverändert, ebenso wie im Lichte bei Abwesenheit von Luft; da der Säuregrad der im Lichte oxydierten Produkte nur sehr klein war und in keinem Verhältnis zu dem Sauerstoffgehalt stand, müssen dabei vorwiegend andere Sauerstoffverbindungen als Säuren sich gebildet haben, was wohl durch Abwesenheit der Seitenketten in Hydrindenmolekül erklärt werden kann.

In einer anderen Richtung — unter reichlicher Bildung von Säuren — geht bei gewöhnlicher Temperatur die Luftoxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten vor sich. Aus Toluol konnten Ciamician und Silber[3]), nach 1 Jahr langem Stehen im Lichte, neben etwas Benzaldehyd, 12% Benzoesäure, aus m-Xylol (neben etwas Ameisensäure und m-Phthalsäure) sogar 31% Toluylsäure erhalten.

Interessante Versuche über die Luftoxydation von Schmierölen bei gewöhnlicher Temperatur am Sonnenlicht verdanken wir Waters[4]). Nach Verlauf von 22 Tagen hat das Öl um 1,83% an seinem Gewichte zugenommen und hinterließ nun beim Auflösen in Ligroin ca. 1% Rückstand — ein hellbraunes Pulver, löslich in starkem Alkohol und noch leichter in alkoholischer Kalilauge. Die elementare Zusammensetzung dieses Oxydationsproduktes war: 72,7% C, 7,8% H und 19,5% O, die des ursprünglichen Öls: 86,4% C und 13,7% H; bei der Bildung dieses Produkts ging somit die Oxydation hauptsächlich auf Kosten des Wasserstoffs vor sich, da das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff dabei von 6,3 auf 9,3 stieg. Das vom Niederschlag abfiltrierte Öl zeigte dagegen fast dasselbe Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff, wie das ursprüngliche Öl, enthielt aber jetzt ca. 2,1% O und sein Säuregehalt war von 0,08% auf 3,7% (als Oleinsäure berechnet) gestiegen. Daß aber auch der Kohlenstoff bei der Luftoxydation des Öls schon bei gewöhnlicher Temperatur sich beteiligt, beweist die Tatsache, daß im Laufe des beschriebenen Prozesses neben 0,89% Wasser auch 0,37% Kohlensäure (auf das ursprüngliche Gewicht des Öls bezogen) entwickelt wurden.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1907**, II, 838.
[2]) Berichte **1903**, 309.
[3]) Berichte **1912**, 38.
[4]) Journ. ind. eng. Chem. **1910**, 451.

Die Luftoxydation des Erdöls und seiner Produkte wird natürlich durch Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt, und die meisten Versuche über diesen Prozeß sind daher unter Erhitzung angestellt worden. Bereits im Jahre 1880 fanden Engler und Bock[1]), daß beim längeren Durchblasen von Luft durch heißes entsäuertes Erdöl dieses in ein dickes, teeriges Produkt von stark saurer Reaktion verwandelt wird; gleichzeitig wird viel Kohlensäure und Wasser abdestilliert, und in dem wässrigen Destillat ließ sich Buttersäure nachweisen; die Oxydation des Rohöls erfuhr eine starke Beschleunigung durch Gegenwart von etwas Ätznatron. Auf diese letztere Beobachtung stützte sich dann E. Schaal[2]), um ein Verfahren zur Umwandlung von Erdöldestillaten in seifenbildende Säure auszuarbeiten; das Destillat soll in Gegenwart von einigen Prozent feingepulverten Ätznatron oder Kalk unter Sieden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel mit Luft oder reinem Sauerstoff behandelt werden; die sich bildenden Säuren verbinden sich mit Alkali zu Seife, die abgeschöpft und durch frisches Alkali ersetzt wird usw. Man kann auch das Öl zusammen mit Ätznatron oder Soda (und ev. auch einem Sauerstoffüberträger, wie z.B. Kupfersulfat) mit gepulvertem Bimstein, Infusorienerde u. dgl. innig zusammenmischen und dann diese halbtrockene poröse Masse unter Erhitzen mit Luft durchblasen. Eine praktische Bedeutung hat übrigens das Schaalsche Verfahren, soviel bekannt, nicht erworben, z. T. wegen seiner relativen Kostspieligkeit, z. T. auch wegen der Minderwertigkeit der erzeugten Produkte.

Gewissermaßen eine Modifikation des Schaalschen Verfahrens stellt dasjenige von Boleg[3]) vor; die Oxydation wird hier in einem Autoklaven mit Druckluft ausgeführt und durch Gegenwart von stark alkalischer Harzseife beschleunigt; die sog. „Boleg-Öle" lassen sich in Wasser lösen.

Im Zusammenhange mit diesen Arbeiten sei noch der interessanten, leider nicht näher verfolgten, Beobachtung Donaths[4]) bedacht, der bemerkte, daß nach der Luftoxydation eines entsäuerten Erdöls in Gegenwart von Ätznatron bei 120° an den Glaswänden des Kolbens sich beim Abkühlen ein fester, wachsartiger Körper absetzte, der mit überschüssigem Erdöl sofort in Lösung ging; der Haupteffekt der Oxydation war aber Asphaltisierung des Rohöls.

In den letzten Jahren ist die Luftoxydation der Erdöldestillate bei höheren Temperaturen von Charitschkoff[5]) eingehend untersucht worden. Bei der Oxydation des Kerosins und seiner einzelnen Fraktionen bei 150° in Gegenwart von Alkalien konstatierte er, neben geringeren Mengen gewöhnlicher Naphthensäuren, hauptsächlich die

[1]) Berichte **12**, 2186.
[2]) D. R. P. 32705; Chem.-Ztg. **1885**, 1520.
[3]) D. R. P. 122451 und 129480.
[4]) Chem.-Ztg. **1892**, 590.
[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1908**, 1413 und 1757; **1909**, 345; Chem.-Ztg. **1909**, 1165.

Bildung von Säuren, die von diesen ganz verschieden sind und sich durch folgende Eigenschaften charakterisieren. Das spez. Gewicht ist größer als 1; die Säuren sind in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, C_6H_6 und CS_2 leicht, in Petroläther und Benzin sehr wenig löslich; sie geben die Legalsche Ketonreaktion (Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Alkali), reduzieren ammoniakalische Silberlösung, beim Kochen, auch die Fehlingsche Lösung (unter Ausscheidung von Kohle), reagieren aber weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin oder Semikarbazid, werden durch HNO_3 (spez. Gewicht 1,5) nitriert, geben Ester mit Essigsäureanhydrid; die alkalischen Salze sind in Wasser löslich, die übrigen nicht ; die Kupfersalze unterscheiden sich von den Cu-Salzen der Naphthensäuren durch ihre Unlöslichkeit in Benzin; durch konzentrierte Alkalien werden die Säuren schon in der Kälte unter Ausscheidung von Kohle zersetzt; da sie sich auch sonst unter Harzbildung leicht zersetzen, schlägt Charitschkoff für sie den Namen „Asphaltogensäuren" vor; auch der Name „Polynaphthensäuren" wird in Vorschlag gebracht, da sie nach Charitschkoffs Auffassung durch Oxydation je zweier Moleküle Naphthens gebildet werden. Die Chloranhydride der Säuren zersetzen sich leicht zu Kohlenwasserstoffchlorüren, die ihrerseits unter Abspaltung von Salzsäure in terpenartige Körper übergehen.

Um die Natur der Asphaltogensäuren aufzuklären, hat Charitschkoff auch engere, bestimmten Naphthenen entsprechende Fraktionen der Luftoxydation unterworfen. Leider sind Charitschkoffs quantitativen Angaben so mangelhaft und zum Teil einander widersprechend, daß seinen theoretischen Schlußfolgerungen fester Boden ganz fehlt, besonders da weder die chemische Individualität des Ausgangsmaterials, noch viel weniger die der erhaltenen Produkte irgendwie gewährleistet wird. Bei der Behandlung der Fraktion 164 bis 166° (die dem sog. a-Dekanaphthen entsprechen soll) mit Luft während 20 Tage bei 150° in Gegenwart von 0,5% NaOH erhielt Charitschkoff ca. 4% eines sirupartigen Säuregemisches; es ließ sich daraus mit Benzin eine kleine Menge einer einbasischen Naphthensäure extrahieren, und es hinterblieb ein Öl vom spez. Gewicht 1,025, mit 8,42 bis 9,33% H und 74,87 bis 75,00% C und mittlerem Molekulargewicht (kryoskopisch in C_6H_6 bestimmt) 397, was ungefähr der Bruttoformel $C_{24}H_{34}O_4$ entspricht. Indem Charitschkoff diesen Körper als ein chemisches Individuum betrachtet und weiter findet, daß er bei direkter Titration ca. 15% NaOH (= ca. 1,4 Mol.), bei der Rückverseifung seines Essigesters ca. 18% (= ca. 1,7 Mol.) NaOH verbraucht, spricht er ihn als eine einbasische, dreiatomige Säure an. Diese Behauptungen Charitschkoffs scheinen mir, wie gesagt, ganz unbegründet zu sein und sowohl die Natur, wie der Bildungsmechanismus der Asphaltogensäuren der weiteren Aufklärung bedürftig; aus den Angaben Charitschkoffs läßt sich aber der interessante Schluß ziehen, daß die Luftoxydation der niederen Erdöldestillate wenigstens zum Teil ein synthesierender Prozeß ist; ob dieses auch bei den höheren Fraktionen der Fall ist, muß

erst noch genauer untersucht werden. Bei der Luftoxydation eines russischen Maschinenöls, spez. Gewicht 0,909, erhielt Charitschkoff ca. 6,5% eines Säuregemisches mit mittlerem Molekulargewicht 404; da die russischen Schmieröle, wie wir oben gesehen haben, mittlere Molekulargewichte von 300 bis 400 haben, scheint es, daß hier keine synthetische Oxydation stattgefunden hat.

Derselben Behandlungsweise — der Luftoxydation in Gegenwart von Alkalien — wurden von Charitschkoff auch andere Klassen der Erdölkohlenwasserstoffe unterworfen. Am leichtesten geht diese Reaktion mit Terpenen vor sich, die unter diesen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich schnell oxydieren lassen. Sehr langsam dagegen verläuft die Luftoxydation von Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Nach 10 Tage langem Durchleiten von Luft bei 150° durch Paraffin (in Gegenwart von 2% NaOH) erhielt Charitschkoff weniger als 1% Säuren, deren Verhalten von demjenigen der Polynaphthensäuren ganz verschieden war (ein Teil ließ sich aus dem flüssigen Rohgemisch auskristallisieren). Aromatische Kohlenwasserstoffe (Cymol, ps-Cumol und Mesithylen) ergaben kleine Mengen kristallinischer Säuren, wahrscheinlich als Produkte der Oxydation der Seitenketten zu Karboxylen.

Die bereits erwähnte Asphaltisierung des Erdöls bei seiner Oxydation mit Luftsauerstoff hat eine große Bedeutung für die Herstellung von künstlichem Asphalt aus Erdöl erlangt. Das erste diesbezügliche Verfahren wurde von Mabery und Byerley[1]) ausgearbeitet. Durch 4 bis 5tägige Behandlung eines schweren (spez. Gewicht ca. 0,93) Ohioölrückstandes mit Luft zuerst bei ca. 230°, dann bei ca. 340° C erhielten sie, je nach der Wirkungsdauer, vier verschiedene asphaltartige Produkte von folgenden Eigenschaften:

	% C	% H	% S	% N	% O	Spez. Gew. bei 20°	Verflüssigt sich bei	Bromzahl
Asphalt	86,22	10,91	0,30	0,18	2,39	0,9560	25°	14,18
roofing Asphalt	86,48	10,33	0,40	0,61	2,18	1,00	135°	14,93
paving Asphalt	86,90	10,20	0,39	0,63	1,88		165°	14,40
Byerlite	87,44	9,31	0,41	0,64	2,20	1,04	260°	18,93

Das härteste von diesen Produkten, Byerlite, ist in Schwefelkohlenstoff ganz, in Ligroin (Schmelzpunkt 75 bis 110°) zu 62,45% löslich und ist in seinem ganzen Charakter dem natürlichen Bitumen „Gilsonite" sehr ähnlich. Wenn man die elementare Zusammensetzung dieser künstlichen Asphalte genauer betrachtet, so fällt es vor allem auf, daß der Sauerstoffgehalt aller vier, in ihrem sonstigen Verhalten doch so verschiedenen Produkte ziemlich derselbe ist, d. h. daß bei der fortschreitenden Oxydation keine Anreicherung des Asphalts an Sauerstoff stattfindet; der Oxydationsprozeß verläuft somit hier wesentlich anders als bei der Luftbehandlung der Destillate, wo uns als Haupt-

[1]) Amer. Chem. Journ. 1896, 141.

effekt stets eine Bildung von Säuren entgegentritt. Beachtenswert ist weiter das Steigen der Bromzahl in der letzten Phase der Oxydation, was natürlich auf Neubildung von Doppelbindungen hinweist; daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Oxydation wenigstens zum Teil nach dem Schema, auf welches Höfer aufmerksam gemacht hat, verläuft, nämlich:

$$\rangle CH - CH\langle + O = H_2O + \rangle C = C\langle$$ [1])

Im Anfange des Prozesses bleibt dagegen die Bromzahl ziemlich konstant, und es ist hier wohl das Oxydationsschema:

$$RH + HR' + O = H_2O + RR'$$

anzunehmen.

Die ganz enorme Zunahme an Konsistenz und Härte bei der Bildung der Kunstasphalte aus Rohölrückständen läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß hier auch eine Polymerisierung stattfindet; leider haben Mabery und Byerley keine Angaben über Molekulargrößen gemacht. Während der Oxydation wurde, neben Wasserbildung, auch Entwicklung von schwefliger, resp. Schwefelsäure beobachtet; ein Teil von Schwefel war aber im Asphalt zurückgehalten, und zwar blieb sein Verhältnis zur Summe von C und H ziemlich unverändert, was darauf hinweist, daß der Schwefel nicht aus dem intakten organischen Molekül wegoxydiert, sondern zusammen mit dem ganzen Molekül verbrannt wurde. Schließlich sei noch auf die prozentualisch sehr starke Zunahme von Stickstoff im Laufe der Oxydation aufmerksam gemacht, die auf eine Fixierung des Luftstickstoffes hinzuweisen scheint.

Die Oxydation der Erdölkohlenwasserstoffe durch Luftsauerstoff stellt einen exothermischen Prozeß vor. Diesen Umstand hat sich die „Soc. Anon. des Combustibles" auf sinnreiche Weise zu Nutzen gemacht[2]), indem sie das in Asphalt umzuwandelnde Rohprodukt nur bis etwa 200° erhitzt und dann die Außenfeuerung abstellt; die Wärme, die nun beim Durchblasen von Luft entbunden wird, genügt, um den Prozeß weiter im Gange zu halten; und zwar findet dabei, je nach der Intensität der Luftblasen, entweder nur Asphaltisierung oder gleichzeitig auch Abtreiben von oxydierten Öldestillaten statt.

Die Oxydierbarkeit der Erdölkohlenwasserstoffe durch den Luftsauerstoff kann auch bei der Destillation der Erdöle eine gewisse Rolle spielen. Wie leicht solche Oxydation vor sich geht, zeigen die Versuche Lissenkos[3]),.der fand, daß bei der Destillation eines ganz neutralen

---

[1]) Es ist höchst wahrscheinlich, daß auch die langsame Luftoxydation und Asphaltisierung der Erdöle bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil nach diesem Schema verläuft; so z. B. fand Graefe (Petroleum 2, 278) bei einem Elsässer Rohöl die Jodzahl 8,1, bei dem aus diesem Rohöl mit Alkoholäther gefällten Asphalt Jodzahl 30,9, also eine sehr bedeutende Zunahme von Doppelbindungen, was doch unmöglich wäre, wenn die Asphaltisierung durch Polymerisation oder Anlagerung von Sauerstoff hervorgerufen worden wäre.

[2]) Franz. Priv. 349214.

[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1893, Nr. 2.

Kerosins sowohl sauer reagierendes Destillat, wie auch ein saurer Rückstand erhalten werden; daß aber die saure Reaktion hier das Resultat einer Oxydation und nicht irgendeiner Spaltung von sauerstoffhaltigen Körpern war, bewies der Umstand, daß die Erscheinung bei der Destillation im Kohlensäurestrom ausblieb. Bei der Destillation von Erdöl und Erdölprodukten in Luft-, und in noch höherem Maße in Sauerstoffstrom erhielt Zaloziecki[1]) reichliche Mengen sauren Wassers, das u. a. Essigsäure enthielt und stechend nach Fettsäuren roch; im Kühlrohr setzte sich eine dunkle zähe Substanz ab; in Destillaten wurden neben Karbonsäuren auch solche gefunden, die auf Methylorange sauer reagierten, also wahrscheinlich Sulfosäuren.

Bevor ich nun diesen Paragraph schließe, will ich noch einige Worte über die von Engler[2]) aufgestellte Theorie der Luftoxydation (oder, wie diese gewöhnlich genannt wird, der Autoxydation) sagen. Das Wesentliche dieser Theorie besteht in der Annahme, daß „der Sauerstoff als ungesättigtes Molekül auftritt und als solches sich an die zu oxydierenden additionsfähigen Körper anlagert. Hieraus folgt, daß nur solche Stoffe Autoxydation zeigen, die additionsfähig sind oder doch unter bestimmten Bedingungen die Bildung additionsfähiger Systeme herbeiführen und darbieten. Der eigentliche Autoxydationsprozeß ist sonach ein solcher, bei dem molekularer Sauerstoff sich an einen anderen Körper anlagert. Dabei bilden sich superoxydartige Verbindungen, die den Sauerstoff auch als Atompaare, also molekular gebunden enthalten".

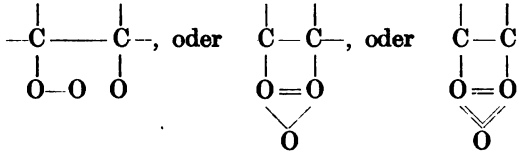
Es müssen nun zwei Arten der Autoxydation — direkte und indirekte — unterschieden werden. Im ersten Falle, wo man es mit einem additionsfähigen Körper zu tun hat, lagert sich der molekulare Sauerstoff an diesen, unter Bildung einer superoxydartigen Verbindung, an. Ist aber der der Autoxydation ausgesetzte Körper gesättigt und nicht additionsfähig, so vermag er nicht den Sauerstoff direkt an sich zu binden; die Oxydation geht vielmehr in solchen Fällen so vor sich, daß der betreffende Körper zwei Wasserstoffatome von sich abspaltet, die mit dem molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentreten. Für beide Arten der Autoxydation hat Engler, in Gemeinschaft mit seinen Schülern, zahlreiche Belege gefunden; es sind einerseits superoxydartige Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Amylen, Hexylen, Terpentinöl usw.) in Form von ätherisch-kampferartig riechenden Sirupen erhalten worden; andererseits ist in zahlreichen Fällen der Autoxydation von gesättigten Verbindungen das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd direkt nachgewiesen worden.

Beiderlei Vorgänge treten zweifellos auch bei der Autoxydation von Erdölen und Erdölprodukten auf. So hat Charitschkoff[3]) die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Luftoxydation von Erdöldestillaten bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt. Es ist aber nicht

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1891**, 416.
[2]) Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Autoxydation **1904**.
[3]) Nephtjanoje Djelo **1911**, Nr. 8.

zu vergessen, daß die Englersche Theorie nur den primären Vorgang der Autoxydation aufdeckt; die weiteren Umwandlungen der superoxydartigen Verbindungen, resp. der nach der Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zurückbleibenden Reste müssen aber für jeden konkreten Fall einzeln studiert werden, und in dieser Richtung ist bisher überhaupt wenig, auf unserem Gebiete noch gar nichts getan worden.

Ozon. Die, besonders in den letzten Jahren von Harries und Molinari durchgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf verschiedene Kohlenwasserstoffe haben zu dem sehr interessanten Ergebnis geführt, daß sowohl echte Doppelbindungen, wie auch solche der Art der in den Benzolkohlenwasserstoffen enthaltenen, je ein Molekül Ozon zu addieren vermögen; die durch solche glatte Addition gebildeten Verbindungen, sog. „Ozonide", der allgemeinen Formel:



sind mehr oder weniger unbeständige, zum Teil leicht explodierende Körper und erheischen daher zu ihrer Darstellung gewisser Vorsicht, vor allem niedriger Temperatur und Abwesenheit von Feuchtigkeit, da sie im allgemeinen in Gegenwart von Wasser an der Stelle der früheren Doppelbindung eine Spaltung und Oxydation erleiden. Eine Untersuchung der Einwirkung von Ozon speziell auf einige Erdöldestillate verdanken wir Molinari und Fenaroli[1]). Durch die Einwirkung des Ozons bei 8 bis 10° auf zwischen 135 bis 290° siedende Kernfraktion des russischen Kerosins erhielten sie ca. 12%, aus der Fraktion 295 bis 300° ca. 32% eines Ozonids in Form von gelblichen Flocken, die sich in Äther, Chloroform und Benzol auflösen und auf Zusatz von Petroläther unverändert wieder ausfallen. Das Ozonid löst sich zum Teil auch in wässerigen Alkalien unter Braunfärbung und Entwicklung eines terpenartigen Geruches. In der Kälte läßt es sich einige Tage unzersetzt aufbewahren; bei 20° zersetzt es sich schon in wenigen Minuten, bei 35 bis 50° geht es in eine weiche, rotgefärbte Substanz über, die sich ihrerseits bei 105° in eine harzige Masse verwandelt. Elementaranalyse und Molekulargewicht des Ozonids entsprechen der Formel $C_{17}H_{20}O_6$, so daß es sich nach der Meinung der Autoren vom Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$ mit zwei Doppelbindungen ableiten läßt. Dasselbe Ozonid wurde auch aus der zwischen 275° und 300° (bei 35 mm Vakuum) siedenden Fraktion eines rumänischen Erdöls erhalten, und zwar mit einer Ausbeute von 80%. Ein italienisches Petroleum von Velleja ergab dagegen ein Ozonid $C_{15}H_{16}O_6$, dem ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ derselben Reihe C_nH_{2n-14} zugrunde liegen soll. Die von Molinari und Fenaroli auf Grund der Ozonidbildung angenommene Vorexistenz

[1]) Berichte 1908, 3704.

von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-14} in Kerosinfraktionen muß übrigens bis auf weiteres stark angezweifelt werden; dem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$ entspricht der Gehalt von nur 8,9% H; wenn man aber sich vergegenwärtigt, daß selbst ein schweres russisches Zylinderöl nach der Analyse von Engler und Halmai 12,7% H enthielt, so wird man kaum das Vorhandensein von so großen Mengen $C_{17}H_{20}$ in Kerosinfraktionen als wahrscheinlich bezeichnen dürfen; viel eher wäre hier an eine gleichzeitig mit der Ozonidbildung stattgefundene Oxydation zu denken.

Verschiedene Oxydationsmittel. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf einzelne Kohlenwasserstoffe — geschweige denn auf deren Gemische — ist im allgemeinen so kompliziert, daß irgendwelche Regelmäßigkeiten sich hier kaum aufstellen lassen. Ein guter Teil des Kohlenwasserstoffs wird meist unter Spaltung des Moleküls zu niederen ein- oder zweibasischen Säuren oxydiert und auch ganz zu Kohlensäure verbrannt; häufig findet auch eine Verharzung statt, und einzelne wohldefinierte Oxydationsprodukte lassen sich nur schwierig und mit kleinen Ausbeuten isolieren. Es läßt sich daher leicht begreifen, warum dieses Gebiet noch sehr wenig bearbeitet ist. Für weitere Forschungen scheint immerhin die Naphthengruppe ein dankkareres Feld, als die übrigen Erdölkohlenwasserstoffe zu bieten. Hier gelang es bereits Aschan mittels Salpetersäure einen ganz glatt verlaufenden Oxydationsprozeß zu erzielen, wobei gut kristallisierte zweibasische Säuren mit guter Ausbeute erhalten wurden (diese Einwirkung der Salpetersäure wird weiter im Zusammenhange mit Nitrierung näher besprochen werden). Ziemlich glatt scheint auch die Oxydation der Naphthene in Dampfform mit Oxyden und Superoxyden zu aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verlaufen. Schließlich sei auf eine interessante, näher nicht verfolgte Beobachtung Markownikows[1]) hingewiesen, welcher fand, daß bei der Oxydation der Naphthene mit Permanganat u. a. auch neutrale sauerstoffhaltige, nach Menthon riechende Verbindungen gebildet werden; andererseits scheint unter der Einwirkung von Permanganat auch eine oxydative Polymerisation stattzufinden, denn z. B. wurde aus einer Fraktion des russischen Petroleums, die bei 185 bis 190° siedete und hauptsächlich aus $C_{11}H_{22}$ bestand, ein über 340° siedendes Produkt erhalten.

Die oben (S. 29) besprochene Oxydation der Erdöldestillate zu seifenbildenden Säuren kann auch durch verschiedene Oxydationsmittel erzielt werden. So z. B. fand Schaal[2]), daß gewisse Destillate sich mittels Chlorkalk bei 130 bis 200° leichter als mit Luftsauerstoff oxydieren lassen. Haack[3]) will aus einem schweren Mineralöl (spez. Gewicht 0,900) mittels Braunstein und Schwefelsäure unter Druck sogar bis 60 bis 80% verseifbare Fraktionen erhalten haben.

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) 2, 467.
[2]) D. R. P. 32705.
[3]) Chem.-Ztg. 1892, 694.

Ziemlich glatt verläuft die Oxydation von Naphthenen (vielleicht daneben auch von paraffinischen Kohlenwasserstoffen) in Dampfform zu aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Eisenoxyd, Bleioxyd, Braunstein, auch solcher Salze wie Eisensulfat u. dgl. Nach dreimaligem Durchleiten über glühendem Eisenoxyd eines von aromatischen Kohlenwasserstoffen vorbefreiten galizischen Benzins erhielten Hausman und v. Pilat[1]) durch Nitrierung desselben 64,7% Nitroprodukte. Der Grad der Aromatisierung stieg mit der Siedetemperatur der Fraktion; die zwischen 61 bis 63° siedende Fraktion ergab nach zweimaligem Durchleiten über glühendem Mangansuperoxyd keine Nitroverbindungen; aus der 60 bis 80° Fraktion wurden 13,5%, aus der 80 bis 100° Fraktion 69,98% Nitroverbindungen erhalten. Um gute Ausbeuten an aromat schen Kohlenwasserstoffen zu erzielen, muß man gleichzeitig mit Benzindämpfen über den Oxyden auch noch Luft durchleiten, da sonst bei der Reaktion Wasserstoff gebildet wird, der einen Teil der aromatischen Kohlenwasserstoffe wieder zu Naphthenen reduziert:

$$C_nH_{2n} + 3\,MnO_2 = C_nH_{2n-6} + 3\,MnO + 3\,H_2O;$$
$$3\,MnO + 3\,H_2O = 3\,MnO_2 + 3\,H_2;$$
$$C_nH_{2n-6} + 3\,H_2 = C_nH_{2n}.$$

Man hat es hier eben mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun, deren Gleichgewicht durch Gegenwart von freiem Sauerstoff zu Gunsten der aromatischen Kohlenwasserstoffe verschoben wird.

Ähnliche Oxydationsversuche hat J. Walter[2]) mittels feinverteilten Kupferoxyd angestellt; ein über 300° siedendes Petroleumdestillat (leider unbekannter Provenienz) wurde in einem mit Wasserdampf verdünnten Luftstrom zerstäubt und über glühendem Kupferoxydasbest geleitet; bei richtiger Regulierung von Luft und Dampf blieb das Asbest auch ohne äußere Luftzufuhr glühend. Die wässerige Schicht des Kondensats enthielt Essigsäure und deren Homologen, aus der Ölschicht ließen sich eine bei 0° festwerdende Säure und ein nach Pfefferminze riechender Aldehyd ausscheiden; als Hauptmenge blieb ein Öl zurück, das bei 140° zu sieden anfing und von dem bis 300° ungefähr die Hälfte überdestillierte. Es scheint hier somit neben oxydativen Prozessen eine weitgehende Spaltung vor sich gegangen zu sein.

Interessante Oxydationsprodukte scheinen aus den Erdölkohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von Chromylchlorid (sog. Etardsches Reagens) zu entstehen. Sehr glatt, unter Bildung von Aldehyden, verläuft diese Reaktion mit verzweigten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von den paraffinischen wurde sie von Etard nur am Hexan versucht und daraus ein Chlorhexylketon erhalten. Neuerdings untersuchte Schulz[3]) die Einwirkung von Chromylchlorid auf verschiedene Fraktionen des Boryslawer Rohöls; es bilden sich dabei mehr oder

[1]) Compt. rend. du III. Congrès du Pétrole à Bouckarest, 579.
[2]) D. R. P. 168291.
[3]) Petroleum 6, 189.

weniger dunkle, ockergelbe Pulver, die sich mit Wasser sofort zu stark, meist pfefferminzartig riechenden Ölen zersetzen; die Ausbeute an diesen Produkten steigt mit spezifischem Gewicht der Erdölfraktion; aus Petroläther (spez. Gewicht 0,654) wurden 10,7% Pulver erhalten, aus Benzin (0,680) 27,7%, aus Kerosin (0,819) 67,6%, aus Schmieröl (0,912) 100,9%; Paraffin dagegen ergab nur 12,5% des Reaktionsprodukts. Die höheren Fraktionen (von Kerosin an) reagieren mit Chromylchlorid so heftig, daß man letzteres zur Verhütung von Explosion mit irgendeinem indifferenten Lösungsmittel (z. B. CCl_4) verdünnen muß.

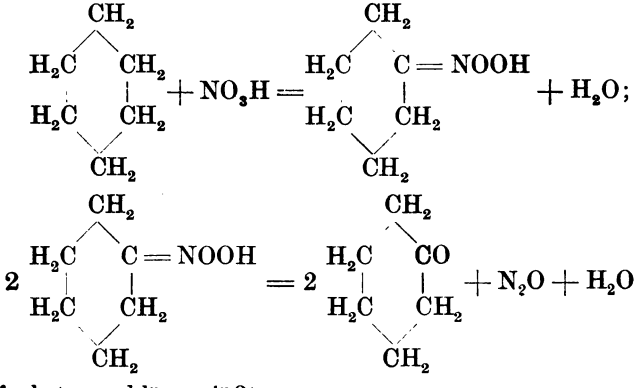
Dehydrogenisation. In ihrer berühmten Arbeit über die katalytische Wirkung der feinverteilten Metalle auf die Reduktion mittels Wasserstoff haben Sabatier und Senderens gezeigt, daß dieser Prozeß umkehrbar ist und daß während z. B. Benzol in Gegenwart von feinverteiltem Nickel bei etwa 180° glatt zu Hexamethylen reduziert wird, dieses letztere bei höheren Temperaturen durch Einwirkung von Nickel sich umgekehrt in Benzol und Wasserstoff spaltet. Wie nun Zelinsky[1]) neuerdings gefunden hat, geht solche Spaltung besonders leicht in Gegenwart von Palladiumschwarz vor sich. Bereits beim einmaligen Durchleiten von Hexamethylendämpfen über Palladiumschwarz bei 300° wurden über 80% der Theorie von Wasserstoff abgespaltet, und nach dem dritten Durchleiten war die Abspaltung von Wasserstoff quantitativ; die Ausbeute an Benzol (das ganz rein war und bei 0° kristallisierte) betrug ca. 80% (das übrige scheint infolge der Verflüchtigung verloren gegangen zu sein). Besonders interessant aber ist der Umstand, daß weder Hexan, noch Pentamethylen oder Methylpentamethylen sich auf diese Weise dehydrogenisieren lassen, so daß die Methode von Zelinsky für die Isolierung einzelner Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande von großem Werte sein kann.

Salpetersäure. Wohl die Wirkung keines anderen Reagens auf Erdölkohlenwasserstoffe ist so vielfach untersucht worden, wie die der Salpetersäure. Wenn sie trotzdem noch bei weitem nicht erschöpfend aufgeklärt ist und die Angaben verschiedener Forscher auf diesem Gebiete von Widersprüchen nicht frei sind, so liegt es einerseits an der bereits wiederholt betonten komplizierten Zusammensetzung der Erdölfraktionen und der enormen Schwierigkeit, aus ihnen wirklich reine chemische Individua zu isolieren, anderseits an der Vieldeutigkeit der Einwirkung der Salpetersäure in Abhängigkeit von ihrer Konzentration, Temperatur usw.; schließlich kommt noch die oben erwähnte Erscheinung der chemischen Induktion hinzu, die unter Umständen das richtige Bild einer Reaktion stark verzerren kann.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe erstreckt sich fast immer nach zwei verschiedenen Richtungen: sie ist zum Teil nitrierend, zum Teil oxydierend. Welcher dieser beiden Effekte überwiegt, hängt sowohl vom Kohlenwasserstoff ab, wie von der Stärke der

[1]) Berichte 1912.

Säure, Temperatur usw. Am glattesten geht die Nitrierung bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen vor sich, und die Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure ist das beste Mittel zur Ausscheidung dieser Körper aus Kohlenwasserstoffgemischen in Form von Nitroverbindungen. Im Gegenteil bildet die Oxydation, unter Spaltung des Moleküls, den Haupteffekt der Einwirkung von Salpetersäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Was die paraffinischen und Naphthene betrifft, so wird hier im allgemeinen die Nitrierung durch Mäßigung der Einwirkung (also geringere Konzentration der Säure und niedrigere Temperatur), die Oxydation dagegen durch Überschuß von Säure, längere Einwirkungszeit und Erhitzung begünstigt. Es wird daher oft die Meinung ausgesprochen, daß unter der Einwirkung von Salpetersäure primär Nitroverbindungen entstehen, die schon dann weiter oxydiert werden. Die neueren Untersuchungen von Namjetkin[1]) lassen es als wahrscheinlicher erscheinen, daß primär nicht Nitro-, sondern Isonitrokohlenwasserstoffe RCNOOH gebildet werden, die sich zum Teil zu Nitrokohlenwasserstoffen $RCHNO_2$ umlagern, zum Teil die Nefsche Spaltung in Stickoxydul und Aldehyde (resp. Ketone) erleiden, die nun ihrerseits weiter zu Säuren oxydiert werden. Zu Gunsten dieser Auffassung spricht der Umstand, daß Namjetkin bei der Nitrierung von Naphthenen die Entwicklung von Stickoxydul in einer der Theorie sehr nahe entsprechenden Menge konstatieren konnte; auch wurde bei der Nitrierung des Nonanaphthens die intermediäre Bildung eines, näher allerdings nicht untersuchten, Aldehyds nachgewiesen; schließlich fand Namjetkin bei der Nitrierung des Hexamethylens mit Aluminiumnitrat u. a. etwas Hexamethylenketon, dessen Bildung sich nach den Gleichungen



am einfachsten erklären läßt.

Die Nitrierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen auf glatte Weise gelang zum erstenmal M. Konowalow[2]) durch Erhitzen in

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1908,** 184 und 1570; **1909,** 145; **1910,** 581 und 691; **1911,** 1603; Berichte **1909,** 1372.

[2]) Berichte **1892,** 1244; **1895,** 1852; **1896,** 2199.

zugeschmolzenen Röhren mit schwacher Salpetersäure (1,025 bis 1,075) bei 115 bis 125°; es bilden sich dabei vorwiegend sekundäre resp. tertiäre Nitroprodukte[1]). Bequemer ist die Arbeitsweise von Worstall[2]), der rauchende Salpetersäure, resp. Säure 1,42 oder auch Salpeterschwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe bei deren Siedetemperatur (also am Rückflußkühler) einwirken läßt; die Reaktion dauert mehrere Tage und ergibt, neben Oxydationsprodukten auch Mono- und Dinitroverbindungen; interessanterweise sind die unter diesen Bedingungen gebildeten Mononitroverbindungen hauptsächlich primäre Nitroderivate, und auch in den Dinitroverbindungen scheinen beide Nitrogruppen in Methyl-, und zwar in dieselbe Methylgruppe einzutreten, da diese Dinitrokörper bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, resp. Ammoniak entwickeln. Die Nitrierung geht um so leichter vor sich, je größer das Molekül des Kohlenwasserstoffs ist; das n-Hexan gibt beim Kochen mit rauchender NO_3H ca. 6% der Theorie Monon tro- und 4% Dinitrohexan, ca. 5% Säuren (Essig-, Oxal- und Bernsteinsäure), und das übrige wird zu CO_2 verbrannt; NO_3H mit spez. Gewicht unter 1,45 wirkt beim Kochen ohne Druck auf das n-Hexan nicht merklich ein. Mit n-Heptan gibt schon NO_3H (1,42) 16% der Theorie Mono- und 24% Dinitroverbindungen, mit n-Oktan gibt NO_3H (1,14) 17,5% Mono- und 25% Dinitro, mit n-Nonan NO_3H (1,03) 22% Mono- und 98% Dinitroderivate; die Ausbeute und die Zusammensetzung der nebenbei gebildeten Säuren bleiben merkwürdigerweise dieselben.

Starke Salpetersäure kann auch, wie es scheint, die Moleküle der paraffinischen (wahrscheinlich sekundärer und tertiärer) Kohlenwasserstoffe gleichzeitig spalten und nitrieren; so z. B. erhielten Beilstein und Kurbatow[3]) bei der Behandlung der 40 bis 50°-Fraktion des Erdöls aus Zarskikolodez (das hauptsächlich aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen besteht) mit NO_3H (1,52) ein Dinitrobutan; da das Butan bei 1° siedet und somit in der 40 bis 50°-Fraktion kaum in nennenswerter Menge enthalten sein konnte, hat hier wahrscheinlich gleichzeitig mit Nitrierung noch eine Spaltung des Moleküls eines höheren Kohlenwasserstoffs stattgefunden.

Bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich die normalen paraffinischen Kohlenwasserstoffe von konzentrierter und selbst rauchender Salpetersäure so gut wie gar nicht angreifen; die sekundären dagegen und namentlich die tertiären reagieren sehr leicht, unter Selbsterwärmung und Bildung von Kohlensäure, niederen Säuren und tertiären Nitroderivaten.

Viel beständiger als gegen reine Salpetersäure sind die paraffinischen Kohlenwasserstoffe gegen sog. Salpeterschwefelsäure, die Markow-

[1]) Interessant ist die Beobachtung Konowalows, daß gebrauchte Salpetersäure, durch Zusatz von frischer bis zum ursprünglichen Gehalt an NO_3H verstärkt, größere Ausbeute an Nitroprodukten als frische Säure gibt.

[2]) Amer. Chem. Journ. 1898, 20, 202 und 664; 1899, 21, 210.

[3]) Berichte 1881, 1620.

nikow als eine Lösung von Nitroschwefelsäure $SO_2\langle^{OH}_{ONO_2}$ in Schwefelsäure betrachtet und die auch sonst, z. B. gegenüber Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, eine mildere Einwirkung als reine konzentrierte Salpetersäure ausübt. Nach Markownikow[1]) vermag Schwefelsalpetersäure (1 Vol. NO_3H (1,53) + 2 Vol. konz. SO_4H_2) selbst die sonst am leichtesten angreifbaren tertiären Kohlenwasserstoffe (sowohl paraffinische, wie Naphthene) und selbst beim mäßigen Erwärmen nicht merkbar anzugreifen; es konnten z. B. Diisopropyl (Siedepunkt 58°) und Methylpentamethylen (Siedepunkt 72°) von dieser Säure ohne Zersetzung abdestilliert werden. Diesen Angaben stehen allerdings die von Zaloziecki und Frash entgegen, die bei der Behandlung von engen Fraktionen eines galizischen Benzins mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich viel Trinitroprodukte und unter diesen auch ein Derivat des Isohexans erhielten[2]); möglich, daß in diesen Versuchen die oben erwähnte Erscheinung der chemischen Induktion mitgespielt hat, da die von Zaloziecki und Frash nitrierten Fraktionen jedenfalls keine reinen chemischen Individua waren.

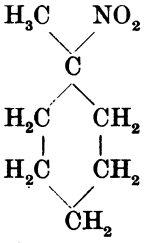
Die Regelmäßigkeiten, die sich bei der Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthene ergeben haben, sind den bei den paraffinischen Kohlenwasserstoffen gefundenen ganz analog. Auch hier lassen sich die verzweigten, d. h. ein tertiäres Kohlenstoffatom enthaltenden Kohlenwasserstoffe am leichtesten angreifen, und zwar um so energischer, je größer das Molekül; die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure ist wiederum viel weniger energisch (nach Markownikow bleibt sie sogar beim nicht zu starkem Erwärmen selbst bei verzweigten Naphthenen ganz aus) als die der rauchenden Salpetersäure, durch die alle Naphthene schon in der Kälte angegriffen (s. oben S. 5) und die verzweigten sogar in kurzer Zeit vollständig oxydiert werden; auch äußerst sich der Einfluß des Säureüberschusses, Temperaturerhöhung usw. bei Naphthenen in derselben Richtung der Begünstigung der Oxydationsprozesse zum Nachteil der Nitrierung, wie bei den paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Im allgemeinen kann man nur sagen, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthene etwas leichter vor sich geht.

Die ersten erfolgreichen Versuche zur Nitrierung von Naphthenen sind von M. Konowalow auf die oben beschriebene Weise durchgeführt worden. Es bilden sich dabei sekundäre und tertiäre Mononitro- und auch kleine Mengen Dinitroprodukte. Neuerdings ist die Konowalowsche Methode, die ja nur mit sehr kleinen Substanzmengen zu operieren erlaubt, von Namjetkin (l. c.) verbessert worden; es erwies sich als möglich, unter Anwendung einer stärkeren Säure (etwa 1,3) ohne Druck auszukommen und dabei gute Ausbeuten an

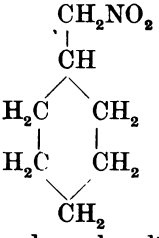
[1]) Berichte **1902**, 1584.
[2]) Berichte **1902**, 386.

Nitroprodukten zu erhalten, wenn nur das Mengenverhältnis der Salpetersäure zu Naphthen richtig bemessen wird; es wird am Rückflußkühler gekocht und das Stoßen durch Eintragen eines kleinen Stückes Aluminiumdraht vermieden. Beim Kochen einer gut dephlegmierten, dem Nononaphthen entsprechenden Fraktion 142 bis 144° des Balachanyschen Kerosin mit $1^1/_2$fachem Volumen Salpetersäure (1,3) während 6 Stunden war etwa $^1/_3$ des Naphthens in Reaktion getreten, $^2/_3$ waren unverändert geblieben; von diesem Drittel fanden sich 46% als Mono-, 31,8% als Polynitroprodukt wieder. Bei der Anwendung vom 3fachen Volumen NO_3H nahm wiederum etwa $^1/_3$ des Naphthens an der Reaktion teil; davon gingen aber nur 34,5% in Mono- und 16,4% in Polynitroprodukte über, und das übrige wurde oxydiert.

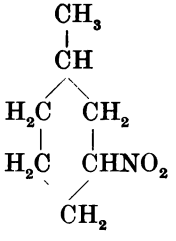
Noch bessere Resultate erzielte Namjetkin, als er freie Salpetersäure durch salpetersaure Tonerde $Al(NO_3)_3.9\,H_2O$ ersetzte; dieses Salz beginnt bereits bei 73° zu hydrolysieren, und bei 140° ist seine Spaltung in Säure und Tonerde vollständig. Durch Erhitzen von 100 ccm Hexamethylen mit 240 g Aluminiumnitrat bei 110 bis 120° erhielt Namjetkin 56,7% der theoretischen Ausbeute an Nitrohexamethylen; eine noch bessere Ausbeute — 72% der Theorie — an Mononitroderivat wurde bei der Behandlung des Methylhexamethylens erhalten; es wird dabei hauptsächlich das tertiäre Nitroprodukt, also



gebildet, daneben auch das primäre



und, in noch kleinerer Menge, das sekundäre



Interessant ist zu bemerken, daß die Nitrogruppe hier, im Gegensatz zu dem, was in der aromatischen Reihe die Regel ist, nicht in Ortho- und Para-, sondern in die Metastellung zum Methyl eintritt; das Methylpentamethylen ergibt dagegen bei ähnlicher Behandlung das o-Nitroderivat.

Bei der Behandlung des Hexamethylens mit Aluminiumnitrat wurde im Reaktionsgemisch auch noch das Dinitrodihexamethylen $C_{12}H_{20}(NO_2)_2$ nachgewiesen; es hat hier somit gleichzeitig mit Nitrierung eine Oxydation, und zwar eine synthesierende Oxydation stattgefunden. Gleichzeitige Nitrierung und Oxydation der Naphthene kann auch zur Bildung von Nitrokarboxylsäuren führen, deren Bildung z. B. von Herr[1]) beobachtet wurde.

Bei energischer Behandlung der Naphthene mit Salpetersäure (großer Überschuß der Säure, längeres Erhitzen usw.) ist die Oxydation der Haupteffekt der Reaktion; neben großen Mengen Kohlensäure bilden sich hauptsächlich kristallinische zweibasische Säuren, aus methylsubstituierten Naphthenen auch Essigsäure; durch längeres (50 bis 60stündiges) Kochen der Hexamethylenfraktion (78 bis 82°) des Balachany-Benzins mit 10facher Menge NO_3H (1,42) erhielt Aschan[2]) 17 bis 18% reiner Adipinsäure; in kleineren Mengen werden dabei auch Glutarsäure und Bernsteinsäure gebildet. Noch größere Ausbeuten (24 bis 28%) an denselben Säuren (hauptsächlich Adipinsäure) wurden von Herr[3]) aus der 98 bis 102°-Fraktion des Ssurachany-Erdöls erzielt. Wie es scheint, kann die Oxydation der höheren Fraktionen mit Salpetersäure auch zur Bildung von höhermolekularen Säuren führen; so z. B. erhielt Peska[4]) aus einer Fraktion 150 bis 200° des galizischen Erdöls, durch 6stündiges Erhitzen unter Druck bei 150° mit gleichem Volumen NO_3H (1, 2) u. a. eine kristallinische, in Wasser sehr wenig, in Alkohol sehr leicht lösliche Säure $C_{10}H_8O_4$.

Bevor ich den Paragraph abschließe, ist noch die Einwirkung der Salpetersäure auf jene hochmolekularen Kohlenwasserstoffe zu besprechen, aus denen die sog. Zwischenöl- und Schmierölfraktionen bestehen und deren Konstitution noch ganz unbekannt ist. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich im allgemeinen verhältnismäßig leicht nitrieren; bei der Behandlung mit dreifachem Volumen Salpeterschwefelsäure haben z. B. Edeleanu und Gané[5]) aus der Gasölfraktion des pennsylvanischen Erdöls (also eines Erdöls, das an eigentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr arm ist) 41% Nitroprodukte erhalten; und noch viel weitgehender werden die höheren Fraktionen von solchen Erdölen nitriert, die schon in ihren niedrigeren Fraktionen an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind; so z. B. geben die höheren Fraktionen einiger rumänischer Erdöle bis 90%, die Gasölfraktion des

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1909**, Nr. 5.
[2]) Berichte **1899**, 1769.
[3]) l. c.
[4]) Chem.-Ztg. Rep. **1898**, 126.
[5]) Rev. gén. petr. **1910**, 393.

Java-Erdöls gar 110% Nitroprodukte. Interessante Resultate hat Edeleanu[1]) bei der Nitrierung rumänischer Erdölfraktionen mit konzentrierter Salpetersäure, resp. mit Salpetersäure-Schwefelsäure erhalten; es bilden sich im ersten Falle Mono-, im zweiten Di- und Trinitroderivate; in Gegenwart von Schwefelsäure läuft die Reaktion ruhiger ab und ist die Oxydation schwächer. Die Nitroprodukte sind, je nach der Fraktion, hart oder plastischweich, gelb bis dunkelbraun gefärbt, lösen sich leicht in Alkohol, Benzol u. dgl. und bleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form von festen, elastischen, glänzenden und von Säuren nicht angreifbaren Häutchen zurück; der Stickstoffgehalt variiert zwischen 9 und 13 %; sie lassen sich schwer reduzieren; gegen verdünnte Alkalien sind sie in der Kälte beständig; beim Erhitzen dagegen und durch konzentrierte Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur werden sie sehr heftig angegriffen, unter Bildung von braunen bis braunschwarzen Farbstoffen; verschiedene Farbstoffe können aus diesen Nitroprodukten auch durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium erhalten werden. Die Hoffnung Edeleanus, daß diese Nitrokörper eine vielseitige technische Verwendung (als Lacke und Farbstoffe, zur Fabrikation von Sicherheitssprengstoffen, Zelluloid u. dgl.) finden könnten, hat sich allerdings bisher noch nicht erfüllt.

Ähnliche Resultate sind neuerdings auch von Marcusson[2]), sowie von Freund[3]) gefunden worden. Marcusson nitrierte russische und amerikanische Schmieröle und erhielt aus den ersteren 23 bis 25,5%, aus den letzteren 28,1 bis 45,3% Nitro-, nach dem Stickstoffgehalt zu urteilen, Dinitroprodukte, als gelbe Staubpulver, die sich durch Fällung mit Benzin aus Benzollösungen je in zwei Teile — unter und über 100° schmelzend — scheiden ließen. Zur Linderung der Reaktion wurden die Öle mit Benzin verdünnt und bei — 10° in rauchende Salpetersäure (1,52) eingetropft.

Freund arbeitete mit galizischen Destillaten und fand auch hier, daß die Ausbeute an Nitroprodukten mit der Höhe der Fraktion stark zunimmt (aus einem Destillat 0,858 wurden 5,8%, aus einem konzentrierten Destillat 0,940 — bis 48,8% Nitroprodukte erhalten). Sehr interessant ist die Beobachtung, daß die Ausbeute an Nitroprodukten bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum erreicht; aus der Fraktion 0,940 sind nämlich (mit 3 Teilen eines Gemisches von 1 Volumen NO_3H 1,492 und 5 Volumen SO_4H_2 (1,836)) folgende Ausbeuten an Nitroprodukten erzielt worden:

Temperatur	20°	40°	50°	60°	70°
Ausbeute in %	2	60	43	12	9

Schwefelsäure. Die Einwirkung von Schwefelsäure bildet die Grundlage der üblichen Raffination der Erdölprodukte und wird daher im Abschnitte über die Fabrikation eingehend besprochen werden.

---

[1]) Compt. rend. du II. Congrès de pétrole à Liège **1905.**
[2]) Chem.-Ztg. **1911,** 742.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1912,** 358.

Schwefel. Die Einwirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe ist noch sehr wenig untersucht worden, es scheint aber, daß selbst naphthenische und paraffinische Kohlenwasserstoffe ihr verhältnismäßig leicht unterliegen. Allerdings scheinen die niederen Paraffinkohlenwasserstoffe gegen Schwefel ziemlich widerstandsfähig zu sein; denn z. B. konnte Spanier[1]) selbst nach 24stündigem Erhitzen von n-Hexan mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr bei 210° so gut wie keine Wirkung konstatieren. Dagegen reagieren die höheren Paraffine und besonders das Vaselin mit Schwefel verhältnismäßig leicht. Prothière[2]) erhielt beim Zusammenschmelzen von 30 g Vaselin mit 70 g Schwefel über 48 Liter Schwefelwasserstoff und empfiehlt sogar diese Reaktion als eine Darstellungsweise für dieses Gas; leider gibt er nicht an, was dabei aus dem Paraffin, resp. Vaselin wird. Naphthene werden beim Erhitzen mit Schwefel in zugeschmolzenen Röhren in entsprechende Benzolderivate übergeführt; auf diese Weise erhielt z. B. Markownikow[3]) mit guter Ausbeute m-Xylol aus Oktonaphthen. Relativ leicht reagieren mit Schwefel die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, selbst die niedrigmolekularen. Nach 24stündigem Erhitzen des Hexylens mit Schwefel bei 210° fand Spanier, daß fast die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes in die Reaktion eingetreten war. Es bildete sich sehr viel Schwefelwasserstoff, der dann auch weiter während der ganzen Dauer der Destillation des Reaktionsproduktes entwich; es destillierte eine widerlich riechende, braungelbe, teerige Flüssigkeit über, und es hinterblieb ein kohliger Rückstand. Noch leichter, bereits bei 180°, reagieren mit Schwefel die höheren Erdölfraktionen, die Schmieröle. Interessant ist auch die Beobachtung V. Meyers, daß beim Durchleiten von Petroleumbenzindämpfen über glühenden Schwefelkies sich Thiophen bildet[4]).

Die Einwirkung von Schwefel auf Erdölprodukte scheint auch von technischer Seite Interesse zu bieten. So stellte Jacobsen[5]) in den achtziger Jahren durch Erhitzen von Mineralölen mit Schwefel bei 215° sog. „Thiole" dar, die stark antiseptische Eigenschaften besitzen; es sind meist geblich gefärbte, je nach dem Ausgangsprodukt flüssige oder feste, schwefelhaltige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Benzin usw. leicht lösliche Körper; der Schwefel ist in den Thiolen sehr fest gebunden; durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure in der Kälte lassen sie sich in ebenfalls antiseptische, wasserlösliche Sulfosäuren überführen.

Vor einigen Jahren erhielt Seidenschnur[6]) auf ähnliche Weise, durch Destillation von Rohöl in Gegenwart von Schwefel, schwefelhaltige Produkte („S-Öle"), die gegen die holzzerstörenden Pilze starke

---

[1]) Karlsruher Dissertation **1910**, 31.
[2]) Chem. Zentralbl. **1908**, I, 492.
[3]) Berichte **1887**, 1850.
[4]) Berichte **1885**, 217.
[5]) D. R. P. 38416; Dingl. Journ. **264**, 144.
[6]) Chem.-Ztg. **1909**, 701.

antiseptische Kraft besitzen und sich daher zur Holzkonservierung gut eignen sollen.

Schließlich sei erwähnt, daß man sich in Amerika der Einwirkung des Schwefels auf Erdölrückstände zur Herstellung von künstlichem Asphalt bedient. Näheres über diesen Prozeß ist nicht bekannt geworden.

Reaktion von Gustavson[1]). Diese höchst interessante, wenn auch leider bisher noch sehr unvollständig untersuchte Reaktion besteht in der Einwirkung des gasförmigen Bromwasserstoffs auf Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumbromid. Wenn man Aluminiumbromid in verschiedenen Erdölprodukten (in der 67 bis 70°-Fraktion des pennsylvanischen Benzins, in Paraffin, in verschiedenen Fraktionen des gewöhnlichen russischen Kerosins) auflöst und Bromwasserstoffgas einleitet, so tritt die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und es bilden sich bald zwei Schichten. Merkwürdigerweise hat die untere Schicht — ein dickes, orangegefärbtes, in Kohlenwasserstoffen und auch in Schwefelkohlenstoff unlösliches Öl — in allen Fällen wesentlich eine und dieselbe, der Bruttoformel $AlBr_3C_4H_8$ entsprechende Zusammensetzung. Mit Wasser zusammengebracht, erleidet das Öl eine weitgehende Zersetzung und ergibt ein kampferartig riechendes Gemisch, das zwischen 150 bis 300° und darüber siedet, und mit Brom energisch reagiert. Die Bromwasserstoffsäure findet sich nach der Zersetzung des Öles mit Wasser in unveränderter Menge wieder. Neben öligen Reaktionsprodukten werden auch gasförmige Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich gesättigte, aber auch ungesättigte, gebildet. Je komplizierter die Kohlenwasserstoffmoleküle, also je höhere Erdölfraktion man nimmt, um so leichter geht die beschriebene Reaktion vor sich. Dasselbe Reaktionsprodukt scheint auch bei der Einwirkung von Aluminiumbromid und Bromwasserstoff oder auch Aluminiumbromid und Äthylbromid auf das Äthylen zu entstehen.

Friedel-Crafftsche Reaktion. Die große Bedeutung dieser Reaktion für verschiedene Synthesen in der aromatischen Reihe ist wohl genügend bekannt. Hier mag nur darauf hingewiesen werden, daß sie auch bei den Naphthenen ausgeführt werden kann. So z. B. wurden von Zelinsky[2]) aus der 119—120° Fraktion des Bakuschen Kerosins ein Keton $C_8H_{15}COCH_3$, aus der 100—102° Fraktion ein Keton $C_7H_{13}COCH_3$, aus der 80—82° Fraktion zwei isomere Ketone $C_6H_{11}COCH_3$ (ein Hexamethylen- und ein Methylpentamethylenderivat) dargestellt. Auch olefinische Kohlenwasserstoffe vermögen mit Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid Kondensationsprodukte zu bilden; so gelang es Zelinsky, Trimethyläthylen $(CH_3)C=CHCH_3$ in das entsprechende ungesättigte Keton

$$(CH_3)_2C=C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ COCH_3\end{matrix}$$

überzuführen.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1881**, 149; **1884**, 214; J. prakt. Ch. **34**, 161.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1899**, 402.

Formolitreaktion. Mit diesem Namen bezeichnete Nastjukow[1] die von ihm aufgedeckte, sehr interessante Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure. Wird eine Erdölfraktion in Gegenwart von 1 Volumen konzentrierter SO_4H_2 in kleinen Portionen und unter Schütteln mit $^1/_2$ Volumen Formalin versetzt, so entsteht sofort ein Niederschlag, der nach Auswaschen mit viel Benzin, Wasser und Ammoniak ein gelbbraun bis dunkelbraun gefärbtes, in üblichen Lösungsmitteln höchstens spurenweise lösliches Pulver darstellt. Die Ausbeute an solchem „Formolit" oder, wie Nastjukow diese Ausbeute nennt, die „Formolitzahl" wächst mit der Höhe der Fraktion; aus russischen Maschinenölen erhielt Nastjukow 42,6 bis 60,3, aus Zylinderölen 58,6 bis 81,3% Formolit; die amerikanischen Schmieröle ergaben noch größere Formolitzahlen: Maschinenöle 72,7 bis 86,3, Zylinderöle sogar bis 97. Es muß aber bemerkt werden, daß die Formolitzahl eines und desselben Öles nicht nur mit dem Mengenverhältnis der Reagenzien, sondern auch mit solchen Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Art der Mischung u. dgl., sehr stark variiert, und daher verschiedene Autoren für gleichartige Produkte ganz andere, nämlich viel niedrigere Formolitzahlen, als Nastjukow selbst, gefunden haben, so z. B. Marcusson[2]) für russische Schmieröle 10,4 bis 24,4, für amerikanische 28,9 und 30,0. Sehr gut übereinstimmende Zahlen lassen sich nach folgender, von Schmitz[3]) angegebener Arbeitsweise erhalten: man versetzt 50 ccm Öl mit 25 ccm Formalin und läßt, unter Kühlung bis —5° und unter ständigem Mischen, z. B. mit dem Wittschen Rührer, 50 ccm SO_4H_2 vom spez. Gewicht 1,84 während ca. $2^1/_2$ Stunden zutropfen; man läßt einige Stunden in Eis stehen, neutralisiert mit Ammoniak, wäscht gut mit Wasser und Benzin aus und trocknet. Man erhält auf diese Weise selbst aus schweren Ölen nur hellgelb (und nicht braun) gefärbte Niederschläge. Marcusson empfiehlt, das mit Formalin und Schwefelsäure zu behandelnde Öl mit Benzin zu verdünnen.

Die nach der von Nastjukow angegebenen Arbeitsweise ohne Kühlung dargestellten festen Formolite enthalten viel Schwefel und Sauerstoff (z. B. hatte ein Formolit aus Spindelöl die Zusammensetzung: 75,86% C, 10,40% H, 6,98% S und 6,66% O); durch Mäßigung der Reaktion, nämlich durch Verringerung der Mengen von Formalin und Schwefelsäure und durch Kühlung des Gemisches gelang es Nastjukow[4]), auch flüssige und schwefelfreie Kondensationsprodukte zu erhalten. Aus einer zwischen 200 bis 250° siedenden Kerosinfraktion vom spez. Gewicht 0,8414 und mit Formolitzahl 12 wurde z. B. auf diese Weise ein über 250° siedendes flüssiges, in Benzol u. dgl. lösliches Formolit, mit einer Ausbeute von etwa 19%, gewonnen; wieder-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1904**, 881; Trudi Bakuer Techn. Ges. **1908**, Nr. 5.
[2]) Chem.-Ztg. **1911**, 729.
[3]) Monit. pétr. roum. **1911**, 935; vgl. auch Severin, ibid., 797.
[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1910**, 1596.

holte Fraktionierung dieses Produktes in vacuo ergab ein ziemlich konstant bei 186 bis 188° (bei 50 mm Hg) siedendes Öl vom spez. Gewicht 0,8498; Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung stimmen gut mit der Formel $C_{15}H_{28}$; gegen Jod, Brom und Permanganat verhält sie sich wie eine gesättigte Verbindung; mit Formalin und Schwefelsäure reagiert sie weiter, unter Bildung eines, dem zuerst besprochenen Typus angehörenden, d. h. festen und unlöslichen Formolits. Neben diesem flüssigen Formolit bildet sich auch etwas des festen, das aber von den zuerst erwähnten festen Formoliten insofern verschieden ist, als es sich in Benzol u. dgl. leicht auflöst und keinen Schwefel enthält. Die Reaktion zwischen den Erdölkohlenwasserstoffen und Formalin und Schwefelsäure ist somit eine sehr komplizierte und die Konstitution und Bildungsweise der Formolite noch ganz unbekannt. Selbst das einfachste soeben beschriebene Formolit $C_{15}H_{28}$ kann nicht nach einem einfachen Schema

$$CH_2O + 2\,C_nH_{2n} = H_2O + CH_2(C_nH_{2n-1})^2$$

entstanden sein, da die Fraktion 200 bis 250° keine Kohlenwasserstoffe mit 7 Atomen Kohlenstoff enthält.

Der Wert der Formolitreaktion liegt darin, daß sie, wenigstens für die niederen Glieder der homologen Reihen, spezifisch ist; es reagieren nämlich mit Formalin unter Niederschlagbildung weder paraffinische Kohlenwasserstoffe, noch Naphthene, noch Olefine[1]), sondern nur aromatische und teilweise hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe (also Terpene, Naphthenylene usw.); die Formolitreaktion kann somit zur Identifizierung und Scheidung verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen von großem Nutzen sein; allerdings ist nicht zu vergessen, daß solcher spezifische Charakter der Reaktion eben nur an den niederen Gliedern der homologen Reihen festgestellt wurde; ob auch die höheren, besonders die verzweigten Glieder sich dieser Regelmäßigkeit fügen, ist durchaus nicht als erwiesen zu betrachten. Die Schlüsse, die von verschiedenen Autoren aus dem Verhalten der höheren Erdölfraktionen gegen Formalin in bezug auf die chemische Natur dieser Fraktionen gezogen werden, müssen daher vorläufig mit großer Reserve aufgenommen werden.

Nach den Untersuchungen von Herr[2]) kann das Formaldehyd vorteilhaft durch Methylal (nicht aber durch Benzaldehyd!) ersetzt werden, da dieses in Mineralölen löslich ist und daher glatter und regelmäßiger reagiert. Mit allen Mineralölen ergibt Methylal größere Ausbeute am Kondensationsprodukt als Formalin; so z. B. bildet es einen Niederschlag mit Bakuschem Benzin (0,715,) während Formalin mit diesem gar nicht reagiert[3]); im ganz leichten, bis 50° siedenden Benzin

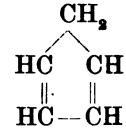
[1]) Diese vermögen übrigens, wie Severin gefunden hat, mit Formalin flüssige Kondensationsprodukte zu bilden.

[2]) Chem.-Ztg. 1910, 893.

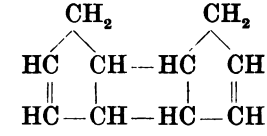
[3]) Diese Angabe Herrs kann ich keineswegs bestätigen; vielmehr entstehen auch in gut gereinigtem, leichtem Bakuschen Benzin bei der Behandlung mit Formalin und Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung, und es scheidet sich ein allerdings spärlicher Niederschlag aus.

ruft Methylal schon nach Zusatz von nur 0,05% Benzol eine lebhafte Rotfärbung hervor. Wie mit Formaldehyd verläuft auch hier die Reaktion verschieden, je nachdem, ob man mit oder ohne Kühlung arbeitet: im ersten Falle bildet sich das Kondensationsprodukt in kleinerer Menge, als im zweiten, ist in Chlorbenzol löslich und enthält weniger Schwefel und Sauerstoff.

Polymerisation. Die Fähigkeit zur chemischen Polymerisation, d. h. zum Verschmelzen zweier oder mehrerer Moleküle zu einem größeren Molekül von komplizierterer Struktur, kommt nur ungesättigten Kohlenwasserstoffen und überhaupt ungesättigten Verbindungen zu, da es eben die Doppel- (oder die dreifachen) Bindungen sind, die durch ihre Lösung und gegenseitige Absättigung solche Verschmelzung ermöglichen. Manche ungesättigte Kohlenwasserstoffe vermögen schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung irgendwelcher Reagenzien zu polymerisieren; so z. B. geht Zyklopentadien



beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in Dizyklopentadien



über; die Polymerisation von Styrol $C_6H_5CH = CH_2$ zu Metastyrol geht so energisch vor sich, daß sie unter bedeutender Temperatursteigerung geschieht. Durch Erwärmung wird die Polymerisation im allgemeinen stark beschleunigt und auch weiter getrieben; so z. B. läßt sich das Dizyklopentadien durch Erwärmen und höheren Druck weiter, bis zur Bildung eines harten, dem Bernstein täuschend ähnlichen Harzes polymerisieren. Auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe vermögen oft schon ohne Mitwirkung von chemischen Reagenzien zu polymerisieren; so wurde z. B. von Engler[1]) aus einem Hexylen mit spez. Gewicht 0,6870 und Siedepunkt 67 bis 68° durch 14tägiges Erhitzen bei 360 bis 365° im zugeschmolzenen Rohre ein Produkt vom spez. Gewicht 0,7282 und mit Siedegrenzen 67 bis 240° erhalten; die Bromzahl war dabei von 32 auf 21,1 gesunken, was auch auf stattgefundene Polymerisation, d. h. gegenseitige partielle Absättigung der Doppelbindungen hinweist.

Die Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die an und für sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht polymerisieren, kann durch verschiedene Katalysatoren hervorgerufen, resp. sehr stark be-

[1]) Petroleum **2**, 915.

schleunigt werden; als solche Katalysatoren sind seit langem Schwefelsäure, Aluminiumchlorid u. a. bekannt. Wie ich gefunden habe[1]), vermögen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch in Gegenwart von feinporösen Stoffen, wie sog. Bleicherde, Blutkohle u. dgl., bei gewöhnlicher Temperatur zu polymerisieren; so z. B. geht Amylen sehr leicht in Di- und Triamylen über.

Was nun die Polymerisationserscheinungen innerhalb der eigentlichen Erdölderivate betrifft, so muß zugestanden werden, daß wir hier nur über Indizien solcher Vorgänge verfügen, die Vorgänge selbst aber noch ganz unaufgeklärt sind. So fand Engler[2]), daß das spez. Gewicht eines galizischen Destillats beim Aufbewahren in einer gut verschlossenen Flasche im Laufe einiger Tage von 0,8601 auf 0,8612 gestiegen war; noch viel bedeutender — von 0,8912 auf 0,9008 — war das Steigen des spezifischen Gewichts bei einem anderen Destillat, aus Java-Erdöl. Ubbelohde beobachtete beim Aufbewahren eines frisch destillierten Mineralschmieröls in verschlossener Flasche nach drei Monaten ein Wachsen der Zähigkeit um 2%, nach einem weiteren Monat noch um 0,4%[3]). Ähnliche Veränderungen können nach sehr langem Aufbewahren auch in gereinigten Ölen auftreten; an einem, seit dem Jahre 1889 in einer gut verschlossenen Flasche und im Dunkeln aufbewahrten, gut gereinigten Maschinenöl habe ich das Anwachsen des spez. Gewichts von 0,906 auf 0,9091 und der Viskosität von 7,72 auf 7,86 (nach Nobel-Lamansky) konstatiert. Condrea[4]) stellte an verschiedenen rumänischen Kerosindestillaten eine rapide und ziemlich bedeutende Abnahme der Bromadditionsfähigkeit fest; die Abnahme war, wie auch zu erwarten, um so stärker, je höher die ursprüngliche Bromzahl und betrug schon nach Verlauf von 40 Stunden bis 13% des ursprünglichen Wertes. Meyerheim[5]) wies in dunklen Eisenbahnölen nach längerem Aufbewahren eine beträchtliche Zunahme des Asphaltgehalts nach[6]). Wenn somit alle diese Beobachtungen beweisen, daß die ungesättigten Verbindungen der Erdölprodukte zur Selbstpolymerisation neigen, so ist über den Verlauf dieser Vorgänge selbst noch gar nichts bekannt. Auch ist die Frage noch nicht aufgeklärt, inwieweit die eigentliche Polymerisation bei den Erdölprodukten von praktischer Bedeutung ist; es ist wahrscheinlich, daß ihre Rolle jedenfalls hinter derjenigen der Oxydationsprozesse weit zurückbleibt; so

[1]) Zeitschr. Kolloidch. **11**, 17.
[2]) Berichte **1897**, 2358.
[3]) Petroleum **2**, 915.
[4]) Rev. pétr. **1911**, 61.
[5]) Chem.-Ztg. **1910**, 454.
[6]) Ähnliche Zunahme des Gehaltes an benzinunlöslichem Asphalt hat Holde nach längerem Aufbewahren in einem Rohöl von Wietze konstatiert; es erscheint aber als wenig wahrscheinlich, daß in einem Rohöl, dessen Geschichte ja nach Jahrtausenden zählt, noch solche Verbindungen geblieben sein sollen, die dann noch zur weiteren Polymerisation innerhalb weniger Jahre fähig wären; es ist viel wahrscheinlicher (auf welche Möglichkeit übrigens auch Holde selbst hinweist), daß die Asphaltzunahme durch den Luftsauerstoff, der in der zeitweilig zur Probeentnahme geöffneten Flasche über dem Erdöl vorhanden war, bewirkt wurde.

z. B. ist die bei den Zylinderölen gefürchtete und besonders bei schlecht gereinigten Ölen vorkommende Asphaltisierung und Bildung von Rückständen wesentlich als ein synthetisch oxydativer und nicht rein polymerisierender Prozeß aufzufassen; denn z. B. Schreiber[1]) stellte fest, daß ein Zylinderöl, das nach 24stündigem Erhitzen bei 280° unter Luftzutritt zu einer festen, pergamentartigen Schicht verharzte, unter gleichen Bedingungen ohne Luftzutritt, in reiner Wasserdampfatmosphäre, ganz flüssig und auch sonst fast unverändert geblieben war. Eine sehr wichtige Rolle scheinen dagegen die Polymerisationsvorgänge in der Bildungsgeschichte der Erdöle gespielt zu haben, da die hochsiedenden Schmierölfraktionen sich höchstwahrscheinlich durch Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums gebildet haben.

Ganz neuerdings haben Zaloziecki und Zielinsky[2]) interessante Versuche über die Polymerisierung und Asphaltbildung in Erdölen angestellt. Das Ausgangsprodukt war ein asphaltfreies galizisches Rohöl vom spez. Gew. 0,8539, mit 85,29 % C, 14,41 % H, 0,19 % S und 0,11 % O. Das Öl wurde mit 5 % eines Reagens versetzt und folgenderweise behandelt: a) 4 Wochen lang bei gew. Temp. im Dunkeln gehalten; b) 80 Tage bei gew. Temp. dem Sonnenlicht ausgesetzt; c) 156 Stunden im Wasserbade erhitzt; d) 35 Stunden in zugeschmolzenem Rohr bei 140° C erhitzt. Folgende Resultate sind erhalten worden:

Reagens	Asphaltbildung in % des Rohöls			
	a	b	c	d
$FeCl_3$	0,87	2,12	1,13	0,64
$C_2H_5.ONa$	0,28	0,322	0,70	—
$AlCl_3$	1,28	3,46	7,94	6,28
$ZnCl_2$	0,63	3,06	2,10	2,48
P_2O_5	4,44	3,17	5,37	3,80
Cu_2Cl_2	0,86	1,12	1,24	0,96
$AlCl_3 + S$	—	—	—	6,37
$AlCl_3 + P$	—	—	—	6,33

Als wirkungslos erwiesen sich dagegen: Na, Na_2CO_3, MnO_2, Na_2S, S, BaS, Ba_2O_2 und P. Die größte Ausbeute an Asphalt — 10,28 % — wurde erhalten durch 60stündiges Erhitzen bei 150—155° mit 5 % $AlCl_3$. Von diesem Asphalt lösten sich 6,04 % in Benzol auf, 0,14 % in CS_2, 4,10 % in $CHCl_3$.

Lichtwirkung. Alle Erdölprodukte sind dem Einflusse des Lichtes mehr oder weniger leicht zugänglich. Dieser Einfluß erstreckt sich sowohl auf verschiedene Reaktionen der Mineralöle mit anderen chemischen Körpern, wie auch auf reine Mineralöle an und für sich. Was den ersten Punkt betrifft, so sind es hauptsächlich Oxydationsprozesse, die, wie wir schon gesehen haben, durch Lichtwirkung stark beschleunigt

[1]) Zeit. angew. Ch. **1910**, 454.
[2]) Verh. Intern. Kongr. Ang. Ch. 1912; nach Journ. Soc. Chem. Ind. **1912**, 863.

werden (vgl. auch weiter Kapitel über die Schwefelsäureraffination). Aber auch in Abwesenheit von Sauerstoff oder jedenfalls ohne freien Luftzutritt übt das Sonnenlicht einen ziemlich bedeutenden Einfluß auf viele Mineralöle aus. Das allgemeine Resultat einer längeren Lichtwirkung, sowohl mit, wie ohne freien Luftzutritt, ist stets ein Vergilben der Mineralöle. Dauert aber die Belichtung nur kurze Zeit, so kann sie umgekehrt eine Aufbesserung der Farbe des Mineralöls zur Folge haben. Sehr interessante Versuche hat darüber Ostrejko[1]) angestellt. Ein Kerosin, dessen Farbe ursprünglich mit 115 mm einer bestimmten Farbenskala bemessen wurde, zeigte nach verschiedener Belichtungsdauer (direktes Sonnenlicht) folgende Farbenwerte:

nach	1/4	Stunde	132 mm
„	1/2	„	133 „
„	3/4	„	139 „
„	1	„	133 „
„	1 1/4	„	120 „
„	1 1/2	„	111 „
„	2	„	96 „
„	3	„	71 „

usw.

Nach 3/4stündiger Belichtung war somit eine ziemlich bedeutende Farbenaufbesserung eingetreten, der aber dann eine Vergilbung folgte. Besonders interessant ist aber, daß das Kerosin, das gleich nach Erreichen der maximalen Farbenaufbesserung durch Belichtung, wieder ins Dunkle gebracht wurde, hier dennoch nachdunkelte und nach 3 Tagen sogar viel gelber wurde, als es vor der Belichtung war: die ursprüngliche Farbe des Kerosins betrug 121 mm, nach 35 Minuten im Sonnenlichte 152 mm, dann im Dunkeln über Nacht 115 mm, nach weiteren 24 Stunden 106 mm, nach folgenden 24 Stunden 96 mm; wir haben hier einen interessanten Fall einer sehr nachhaltenden photochemischen Induktion vor uns.

Wird die Belichtung früher unterbrochen, als das Maximum der Entfärbung erreicht worden ist, so kann diese photochemische Induktion auch ausbleiben und das belichtete Produkt den erreichten Grad der Entfärbung dauernd behalten. Es ist ja bekannt, daß das Bleichen mittels Sonnenlicht in der Industrie der Wachse, vegetabilischen Öle usw. eine bedeutende Rolle gespielt hat und zum Teil noch spielt. In der Erdölindustrie ist diese Methode weniger verbreitet, wird aber doch hie und da (z. B. in Nordamerika bei der Herstellung von hellen Schmierölen) benutzt. Der Chemismus der sich hier abspielenden Prozesse ist leider noch ganz unbekannt; daß die Mitwirkung von Sauerstoff dabei nicht unumgänglich ist, zeigen Versuche von Stobbe[2]), der fand, daß durch die Lichtwirkung solche Prozesse, bei denen ungesättigte Verbindungen sich unter Aufhebung der Doppelbindungen dimerisieren, beschleunigt,

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1895**, Nr. 2—4.
[2]) Berichte **1911**, 960.

resp. erst realisiert werden können. Da die Doppelbindungen zu den Chromophoren gehören, so kann solche Dimerisation eine Entfärbung zur Folge haben; so z. B. fand Stobbe, daß das gelbe Cinnamylidenacetophenon $C_5H_5COCH_2CH = CHC_6H_5$ unter der Lichteinwirkung in das farblose dimere Diketon

$$\begin{array}{l} C_6H_5COCH_2CH{-}CHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5COCH_2CH{-}CHC_6H_5 \end{array}$$

übergeführt wird.

Durch die Einwirkung von Licht können auch andere Reaktionen realisiert oder befördert werden, so z. B. die Absorption durch Petroleum von Stickstoff und Wasserstoff (Ostrejko, l. c.); ob dabei eine einfache Lösung oder auch chemische Bindung stattfindet, ist übrigens nicht bekannt.

Auf sehr dunkle Öle scheint die Belichtung unter gewöhnlichen Umständen keinen Einfluß auszuüben; wenigstens fand Meyerheim[1]) nach achtmonatlichem Aufbewahren zweier dunkler Eisenbahnöle im Dunkeln und im zerstreuten Tageslichte fast dieselbe Zunahme des Asphaltgehaltes; die Belichtung wäre somit hier ohne Einfluß auf den Polymerisationsvorgang geblieben; dieses läßt sich wohl dadurch erklären, daß das Licht, eben infolge der sehr dunklen Farbe der Öle, nur in die äußersten Schichten durchdringen konnte; es wäre daher interessant, ähnliche Versuche mit dunklen Ölen in dünnen Schichten oder in Bewegung zu wiederholen.

Was die spezifische Wirkungsweise verschiedener Lichtstrahlenarten betrifft, so scheint aus den wenigen Versuchen von Ostrejko zu folgen, daß hier, wie bei den meisten photochemischen Reaktionen, die blaue Hälfte des Spektrums viel aktiver ist als die rote. Es wäre daher höchst interessant, auch den Einfluß der vermutlich noch viel aktiveren ultravioletten Strahlen auf Erdöle und Erdölprodukte zu untersuchen.

c) Sauerstoffverbindungen.

Der Sauerstoffgehalt der Erdöle unterliegt, selbst bei Ölen derselben Provenienz, sehr großen Schwankungen, was in der leichten Oxydierbarkeit der Rohöle seine Erklärung findet. Ein gutes Beispiel solcher Oxydation durch Luftsauerstoff geben die Analysen der Hannoverschen Öle von St.-Claire Deville; im Rohöl von Wietze aus 50 m Tiefe fand dieser Forscher 2,4% O, im Öl von Oberg aus 12 m Tiefe 4,1% O, im Öl von Eddesse, von der Oberfläche geschöpft, 6,9%. Die Angaben über Sauerstoffgehalt können daher nur dann von Bedeutung sein, wenn man weiß, daß das betreffende Öl frisch, oder jedenfalls unter Luftabschluß aufbewahrt, analysiert wurde. Leider kann man dies von den meisten, besonders älteren Literaturangaben nicht sagen, wodurch ihr Wert für die Kenntnis der Zusammensetzung der Rohöle

[1]) Chem.-Ztg. 1910, 454.

bedeutend beeinträchtigt wird. Dieses um so mehr, als die Zahlen für den Sauerstoffgehalt nicht auf direktem Wege, sondern als Differenzen zwischen 100 und den Summen von C, H, N und S, oft sogar nur von C und H, ermittelt werden, so daß alle Fehler der Analysen auf Rechnung von Sauerstoff fallen[1]). Es mag daher unnütz sein, hier die Analysendaten verschiedener Autoren anzuführen; der Sauerstoffgehalt von nicht oberflächlich gelegenen Rohölen ist im allgemeinen gering, nicht über 0,5%.

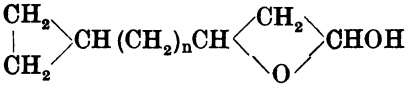
Erdölsäuren. Neben ganz kleinen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und vielleicht noch anderer Säuren der Fettreihe bilden die sog. Naphthensäuren den bei weitem überwiegenden Bestandteil dieser Gruppe. Zum ersten Male wurden diese Verbindungen im Erdöl von Surachany von Eichler[2]) nachgewiesen, der 12 verschiedene, näher aber nicht untersuchte, Säuren isolierte und ihnen die allgemeine Formel der Fettsäuren $C_mH_{2m}O_2$ beilegte. Fast gleichzeitig mit Eichler befaßten sich Hell und Meidinger[3]) mit dem sauren Bestandteil des rumänischen Erdöls, aus dem sie, nach Überführung mittels HCl-Gas in Äthylester, wiederholter Fraktionierung des Estergemisches und Verseifung des Esters, eine bei 250 bis 260° unzersetzt siedende Säure von Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ isolierten. Da diese Verbindung die Eigenschaften von ungesättigten Säuren der Ölsäurereihe nicht besaß, eine verhältnismäßig schwache Azidität zeigte und bei der Oxydation mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure neben Essigsäure eine gegen Brom beständige Säure $C_9H_{16}O_2$ ergab, haben Hell und Meidinger für sie eine der beiden Formeln:

$$C_8H_{15}.CO.CH(OH).CH_3 \quad \text{oder} \quad C_8H_{15}.\overset{\diagup\ O\ \diagdown}{CH - CH}(OH).CH_3$$

vorgeschlagen.

Als Laktoalkohole, z. B. nach der Formel

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH(CH_2)_nCH<\!\!\begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}\!\!>CHOH$$



wurden die, inzwischen von Markownikow mit dem Namen Naphthensäuren belegten Säuren auch von Zaloziecki[4]) und Charitschkoff[5])

---

[1]) Die indirekten älteren Bestimmungen des Sauerstoffs in den Erdölen und ihren Derivaten sind um so weniger zuverläßlich, als Naphthene bei ihrer Verbrennung im Analysierofen ungemein leicht Acetylen abspalten, das dann durch das Kupferoxyd unverändert passiert; dieser Umstand ist aber erst im Jahre 1887 von Baeyer bemerkt worden. Durch Ungenauigkeit der Analyse kann wahrscheinlich auch die sehr sonderbare Behauptung Markownikows und Ogloblins erklärt werden, die in der zwischen 220 und 230° siedenden Fraktion aus Balachany-Erdöl nach Auswaschen mit Alkali noch 5,21% Sauerstoff gefunden haben wollen.

[2]) Bull. Soc. Natural. Moscou **1874, 46,** 274.

[3]) Berichte **1874,** 1216 und **1877,** 455.

[4]) Berichte **1891,** 1808; Chem.-Ztg. **1892,** 905.

[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1897,** 691.

aufgefaßt. Den Hauptbeweis für das Vorhandensein einer alkoholischen Hydroxylgruppe in den Naphthensäuren sieht Zaloziecki, neben dem schwach sauren Charakter dieser Verbindungen, in dem Umstande, daß sie mit Jod und rotem Phosphor Jodide — z. B. $C_{10}H_{17}JO$ — bilden; außerdem lösen sie sich in konzentrierter Schwefelsäure und werden beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden, was Zaloziecki durch Bildung von labilen Schwefelsäureestern und Rückspaltung dieser durch Wasser erklärt. Charitschkoff wollte die Laktonformel außerdem dadurch stützen, daß die Naphthensäuren die Rosenthalersche Reaktion zeigen und daß ihre Chlorüre gegen Wasser und Alkalien ziemlich beständig sind, bei der Hydrolyse aber, neben ursprünglichen Säuren, auch noch aromatisch riechende Verbindungen unbekannter Zusammensetzung ergeben.

Diese Argumente werden aber den Gegenbeweisen von Aschan und Markownikow, die zugunsten der wahren Karboxylsäurennatur der Naphthensäuren sprechen, kaum Stand halten können. Markownikow[1]) faßte bereits in seiner ersten Arbeit die Naphthensäuren, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ darstellen ließ, als Karboxylderivate der Naphthene auf, ohne allerdings positive Beweise dafür vorbringen zu können. Seine späteren Arbeiten[2]) aber, sowie die Untersuchungen von Aschan[3]), Zielinsky[4]) u. a., lassen an dem Vorhandensein der Karboxylgruppe in den Naphthensäuren kaum noch zweifeln. Vor allem spricht dafür die leichte Bildung von Amiden aus Naphthensäurechloriden oder Estern mit Ammoniak, d. h. unter Umständen, die eine molekulare Umlagerung so gut wie ausschließen; daß man aber dabei wirklich Säureamide erhält und nicht Amidoketone oder Oxysäureamide, die sich auch aus Laktoalkoholen bilden könnten, beweist ihre leichte Überführbarkeit in Amide nach der Hofmannschen Reaktion (Einwirkung von Hypobromit); aus dem Amid der Oktonaphtensäure $C_7H_{13}.CONH_2$ hat Aschan auf diese Weise ein Heptanaphthenamin $C_7H_{13}NH_2$ erhalten; ebenso konnte Markownikow die Heptanaphthensäure $C_6H_{11}.CO_2H$ durch das Amid $C_6H_{11}.CONH_2$ in ein Hexanaphthenamin $C_6H_{11}NH_2$ überführen, das sich mit dem aus Methylpentamethylen durch Nitrierung und Reduktion erhaltenen Amin $CH_3.C_5H_8.NH_2$ als identisch erwies. Die Amide können auch durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in entsprechende Nitrile übergeführt werden, die beim Kochen mit verdünnter SO_4H_2 die ursprünglichen Säuren wieder ergeben.

Nicht weniger schwer wiegt zugunsten der Karboxylformel die Tatsache, daß die Naphthensäuren mit so großer Leichtigkeit mit Alkoholen zu Estern und mit Glyzerin zu Glyzeriden zusammentreten, was weder Alkohole, noch Laktoalkohole tun. Schließlich spricht das ganze Verhalten der Naphthensäuren bei der Salzbil-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1883.**
[2]) Berichte **1897,** 1224; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1887,** 156; **1899,** 241.
[3]) Berichte **1890,** 867; **1891,** 2710; **1892,** 3661.
[4]) Berichte **35,** 2687.

dung für ihre Karboxylsäurenatur: sie lassen sich in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein mit fixen Alkalien ziemlich scharf titrieren; ihre Alkalisalze ähneln in ihrem Seifencharakter den Alkalisalzen der Fettsäuren; durch doppelten Umsatz mit Salzen der Erdalkalien oder der Schwermetalle lassen sich die Alkalisalze in entsprechende Salze anderer Metalle überführen; alle Schwermetallsalze sind sehr beständig, lassen sich mit Wasser unzersetzt kochen usw. Was die schwache Azidität der Naphthensäuren betrifft, so ist zu berücksichtigen, daß auch die höheren Fettsäuren keine starke Azidität besitzen und daher in wässriger Lösung mehr oder weniger bedeutende Hydrolyse zeigen; allerdings werden die wässrigen Lösungen der Fettsäuresalze durch Kohlensäure unter Atmosphärendruck nicht zersetzt, während die Lösungen der Naphthensäuresalze dabei eine partielle Zersetzung erleiden; dies braucht aber nicht durchaus als das Zeichen einer viel schwächeren Azidität zu gelten, sondern kann auch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse zur Ursache haben; die Tatsache, daß Naphthensäuren umgekehrt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure vertreiben und sogar aus trocknen Chloriden bei gewöhnlicher Temperatur etwas Salzsäure verdrängen, beweist vielmehr, daß ihre Azidität nicht abnorm schwach ist.

Wenn man nun noch bedenkt, daß Naphthensäuren weder Brom- oder Chlorwasserstoff addieren, noch der Einwirkung vom kalten Permanganat unterliegen, noch zu entsprechenden Laktonen sich oxydieren lassen und überhaupt in ihrem Verhalten der Laktoalkoholformel in keiner Beziehung entsprechen, so wird man diese zugunsten der Karboxylsäureformel wohl aufgeben müssen.

Eine andere, bisher noch nicht endgültig gelöste Frage ist die über die Natur des mit dem Karboxyl verbundenen Restes. Markownikow faßte Naphthensäuren als Karboxylsäuren der Naphthene, also $C_nH_{2n-1}.CO_2H$, auf. Als bester Beweis dafür kann der oben erwähnte Übergang von Naphthensäuren zu Naphthenylaminen gelten:

$$C_nH_{2n-1}CO_2H \longrightarrow C_nH_{2n-1}CONH_2 \longrightarrow C_nH_{2n-1}NH_2;$$

auch spricht dafür die Möglichkeit, Naphthensäuren durch Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoff zu entsprechenden Naphthenen zu reduzieren; so erhielt Aschan durch Reduktion der Oktonaphthensäure ein mit dem Oktonaphthen von Markownikow identisches Naphthen; allerdings ist diese Umsetzung nicht streng beweisend, denn erstens ergibt sie keine hohen Ausbeuten, zweitens sind dabei molekulare Umlagerungen nicht ausgeschlossen. Jedenfalls scheinen die bisher isolierten Naphthensäuren nicht zu der Hexamethylengruppe anzugehören, denn sie haben das spez. Gewicht unter 1, sind flüssig und erstarren nicht selbst weit unterhalb 0°, während die unzweifelhaften Karbonsäuren des hexahydrierten Sechsringes, wie sie Markownikow und Aschan durch Reduktion der Benzoesäure mittels Natriumamalgam, Zielinsky synthetisch aus Hexamethylenhalioden mittels Magnesium und CO_2 usw. darstellten, kristallinische Körper sind und

spez. Gewichte über 1 haben. Flüssig und auch in größerer Kälte nicht erstarrend sind dagegen die von verschiedenen Forschern synthetisch dargestellten Karbonsäuren des Pentamethylenringes; und als solche faßte daher Aschan die Naphthensäuren auf. Für das niedrigste bisher isolierte Glied der Reihe, die Heptanaphthensäure, ist die Zugehörigkeit zum Pentamethylenring von Markownikow mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden; dieser Forscher konnte nämlich aus dem Heptanaphthensäureamid, wie oben gezeigt, das Amin $C_6H_{11}NH_2$ darstellen, das mit dem Amin des Methylpentamethylen identisch ist; der Heptanaphthensäure kommt demnach die Formel $CH_3.C_5H_8.COH_2$ zu, und zwar, da die von Perkin synthetisch gewonnene Ortho-Methylpentamethylenkarbonsäure das spez. Gewicht 1,02 hat, die Heptanaphthensäure aber nur 0,950, stehen in dieser das Methyl und das Karboxyl höchstwahrscheinlich in der Metastellung zueinander.

Der Umstand, daß auch die anderen bekannten, synthetisch dargestellten Karbonsäuren des Pentamethylenringes schwerer sind als Wasser, die Naphthensäuren dagegen leichter, kann in verschiedenen Struktur- oder vielleicht auch sterischen Verhältnissen seinen Grund haben. Diese Verschiedenheit der spezifischen Gewichte hat letzthin Charitschkoff[1]) bewogen, für Naphthensäuren die allgemeine Formel von Naphthenessigsäuren in Vorschlag zu bringen[2]). Eine solche Säure — $CH_3.C_5H_{10}.CH_2.CO_2H$ — wurde vor 10 Jahren von Zielinsky und Alexandrowa[3]) aus Brommethylhexamethylen und Natriummalonsäureester nach dem Schema:

$$CH_3.C_6H_{10}Br + CHNa(CO_2R)_2 \longrightarrow CH_3.C_5H_{10}.CH(CO_2H)_2 \longrightarrow CH_3.C_6H_{10}.CH_2.CO_2H,$$

als ein Öl vom spez. Gewicht 0,9827, erhalten. Leider sind die Naphthenessigsäuren sonst nicht näher untersucht worden, so daß ihre Verwandtschaft mit Naphtensäuren jedenfalls noch unsicher ist.

Die meisten Forscher, die sich mit der Untersuchung von Naphthensäuren befaßt haben, benutzten dazu Säuregemische, die nicht direkt aus den Rohdestillaten, sondern aus diesen erst nach vorangegangener Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure ausgelaugt wurden. Es sind daher Behauptungen aufgestellt worden, daß solche Säuren mit den ursprünglichen Naphthensäuren des Erdöls gar nicht identisch seien. So kam Schultz[4]) auf Grund seiner Versuche mit galizischen Kerosindestillaten zum Schlusse, daß diejenigen Säuren, die im Rohöl enthalten sind und bei der Destillation in die Rohdestillate übergehen, bei der Behandlung der letzteren mit konzentrierter Schwefelsäure von dieser vollständig aufgelöst werden, und daß die Naphthensäuren, die

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1909**, 1150.

[2]) Bruhn (Chem.-Ztg. **1898**, 900) hatte übrigens schon vor Charitschkoff für die Heptanaphthensäure die Formel $C_5H_9.CH_2.CO_2H$ vorgeschlagen.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1901**, 741.

[4]) Chem.-Ztg. **1908**, 55 und 729.

bei der Natronreinigung der mit Schwefelsäure vorbehandelten Destillate in Natronlauge übergehen, durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure neu entstehen. Der wichtigste Versuch von Schultz war folgender: je 100 g eines Destillats verbrauchten bei der Neutralisation vor der Säuerung 63 mg NaOH, nach der Reinigung mit 3% konzentrierter Schwefelsäure und gründlichem Auswaschen mit Wasser 26 mg NaOH; andererseits verbrauchten 100 g desselben Destillats, das zuerst von seinen Säuren durch Auslaugen mit NaOH befreit, dann mit 3% konzentrierter SO_4H_2 behandelt und mit Wasser ausgewaschen worden war, auch 24 mg NaOH. Man müsse daraus schließen, daß die diesem Verbrauch von Alkali entsprechenden Säuren durch Einwirkung von Schwefelsäure, und zwar — da Sulfosäuren sich mit Wasser leicht auswaschen lassen —, durch Oxydation der Erdölkohlenwasserstoffe neugebildet seien.

Demgegenüber ist schon Aschan[1]) mit der schwerwiegenden Bemerkung aufgetreten, daß eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe mittels Schwefelsäure zu Karbonsäuren in der organischen Chemie sonst noch nie beobachtet wurde und deshalb auch hier recht unwahrscheinlich ist. Auch konnte ich an Rohdestillaten aus Baku die von Schultz angegebenen Resultate keineswegs bestätigen; vielmehr zeigte sich, daß ein mit Natronlauge entsäuertes Kerosindestillat nach Behandlung, nicht nur mit konzentrierter, sondern selbst mit 3,6% rauchender Schwefelsäure (mit 10% SO_3) und gründlichem Auswaschen mit Wasser nur ganz unbedeutende Mengen Säure enthielt; andererseits erwies sich das Säuregemisch, das aus dem Kerosindestillat nach vorangegangener Behandlung mit konzentrierter SO_4H_2 ausgelaugt und durch Auswaschen mit Wasser von den gebildeten Sulfosäuren befreit wurde, mit dem aus dem ungesäuerten Rohdestillat direkt erhaltenen in allen Eigenschaften wesentlich identisch: die Säurenzahlen waren 287, resp. 291; die spez. Gewichte 0,976 resp. 0,977; die entsprechenden Salze dieser und jener Säuren waren nicht voneinander zu unterscheiden. Dadurch wird — wenigstens für die Naphthensäuren der Kerosinfraktionen — auch die von Pyhälä[2]) aufgestellte Behauptung widerlegt, daß die aus den mit Schwefelsäure raffinierten Destillaten ausgelaugten Naphthensäuren nicht mit den in den Rohdestillaten vorhandenen Säuren identisch, sondern ihre Sulfo- resp. Oxyderivate seien. Die Naphthensäuren der höheren Erdölfraktionen scheinen allerdings der sulfonierenden Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure viel leichter zu unterliegen.

Bevor ich nun zur näheren Beschreibung der Naphthensäuren übergehe, will ich noch einige Worte über die Nomenklatur dieser Säuren sagen. Etwas verwirrend wirkt hier der Umstand, daß zwei verschiedene Benennungsweisen im Gebrauche sind, die beide sich auf die Zahl der Kohlenstoffatome beziehen. Während aber die eine die Ge-

[1]) Chem.-Ztg. 1908, 596 und 772.
[2]) Petroleum 3, 1313.

samtzahl der Kohlenstoffatome berücksichtigt, zieht die andere nur die Zahl der Kohlenstoffatome des mit Karboxyl verbundenen Restes in Betracht. So z. B. heißt die Säure $C_7H_{13}O_2$ nach der ersten Benennungsweise Heptanaphthensäure, nach der zweiten Hexanaphthenkarbonsäure; die Säure $C_8H_{15}O_2$ heißt Oktonaphthensäure, resp. Heptanaphthenkarbonsäure usw. In solchen Fällen, wo man auch über die Struktur des mit dem Karboxyl verbundenen Restes aussagen kann, wird die Benennung der Säure von dem Namen des ihr zugrunde liegenden Polymethylens abgebildet, wie wir es oben an der Methylpentamethylenkarbonsäure gesehen haben. Die Säure $C_7H_{13}O_2$ hat somit drei verschiedene Namen: Methylpentamethylenkarbonsäure oder Hexanaphthenkarbonsäure oder Heptanaphthensäure.

Was schließlich die Unterscheidung der oft nebeneinander gebrauchten Gattungsnamen Naphthen- und Petrolsäuren betrifft, so wird man wohl den Vorschlag Aschans (l. c.) gut heißen können, der den ersten Namen nur für die Säuren gesättigten Charakters und der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}CO_2H$ reserviert, als Petrolsäuren dagegen alle Erdölsäuren überhaupt bezeichnet.

Die Ausscheidung der Säuren aus Erdöl oder Erdöldestillaten ist eine verhältnismäßig leichte Operation und erfolgt durch Behandlung mit Natronlauge; aus den leichten Destillaten (Benzin, Kerosin) lassen sich die Säuren schon in der Kälte vollständig extrahieren; schwere Destillate, Rohöle und Rohölrückstände müssen unter Umständen mit Natronlauge unter häufigem Schütteln mehr oder weniger lange Zeit auf dem Wasserbade digeriert werden. Der alkalische Auszug der Naphthensäuren hält stets eine gewisse Menge Kohlenwasserstoffe im gelösten oder emulgierten Zustande in sich zurück. Bei der Behandlung der niederen Destillate des Erdöls (Benzin-, Kerosinfraktionen) können diese mitgelösten Kohlenwasserstoffe durch Kochen des alkalischen Auszuges unter Durchleiten von Wasserdampf abgetrieben werden; die alkalischen Auszüge der höheren Fraktionen oder des Erdöls selbst können von den Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren von Spitz und Hönig, d. h. durch Versetzen mit Alkohol und Ausschütteln mit Benzin (oder, nach dem Vorschlage von Sadtler, mit Äther) befreit werden. In der wässrigen Lösung bleiben dann Naphthensäuren und ev. noch Phenole zurück. Die Trennung dieser zwei Klassen von Sauerstoffverbindungen ist noch von niemandem systematisch bearbeitet worden. Markownikow und Ogloblin erwähnen allerdings in kurzen Worten, daß es ihnen gelungen war, Phenole aus den Rohgemischen der Naphthensäuren auszuscheiden, indem sie diese in Natriumkarbonat auflösten oder durch die Lösung des Rohgemisches in Natronlauge Kohlensäure durchleiteten. Wenn man sich aber erinnert, daß auch naphthensaure Salze durch Kohlensäure partiell zersetzt werden und daß die niederen Phenole im Wasser, besonders in Gegenwart von Seifen, ziemlich löslich sind, so wird man die Methode der genannten Forscher kaum zweckentsprechend und zuverläßlich heißen können. Die Trennung der Naphthensäuren von Phenolen ließe sich vielleicht noch am ehesten

durch Überführung der ersteren in Ester oder in Amide und Extrahieren der Phenole mit verdünnter Natronlauge bewerkstelligen.

Die bequemste Quelle für die Darstellung von Naphthensäuren bilden die sog. Natronabfälle der Kerosin- und Schmierölraffinerien, d. h. die Laugen, mit denen die Destillate nach der Säurenbehandlung gewaschen wurden und die nun neben überschüssigem Natron, Sulfat usw. hauptsächlich Naphthenseifen enthalten. Am besten sind bisher die Säuren der russischen Kerosindestillate untersucht worden. Das Rohgemisch dieser Säuren, wie es durch Ansäuern der alkalischen Laugen gewonnen wird, ist ein rötliches, verhältnismäßig dünnes Öl von penetrantem und unangenehmem Geruch. Das spezifische Gewicht variiert von 0,950 bis 0,980, die Säurezahl von 240 bis 270, die Jodzahl ist sehr klein, unter 4, woraus zu schließen ist, daß jedenfalls die Hauptmasse der Kerosinnaphthensäuren gesättigten Charakters ist. Die Naphthensäuren der anderen Erdöle scheinen mit den kaukasischen identisch zu sein, gehören jedenfalls derselben Reihe an; natürlich wird der Gehalt verschiedener Rohsäuregemische an einzelnen Gliedern der Reihe verschieden sein können (so z. B. hatte das von Fuchs und Schiff[1]) aus galizischem Kerosindestillat ausgeschiedene Säuregemisch eine Säurezahl 339,2).

Der beste Weg zur Ausscheidung der einzelnen Naphthensäuren aus dem Rohgemisch, der Weg, den die meisten Forscher wirklich benutzt haben, ist die Esterifizierung des Säuregemisches und fraktionierte Destillation der Ester, die um ca. 50° niedriger als die freien Säuren und unzersetzt sieden. Übrigens können auch die Säuren der niederen Fraktionen selbst, falls sie zuerst in Vakuo umdestilliert worden sind, dann weiter zum Teil auch unter gewöhnlichem Luftdruck ohne nennenswerte Zersetzung fraktioniert werden. Auf solche Weise hat z. B. Wischin[2]) aus dem Rohgemisch der Bakuschen Kerosinnaphthensäuren 14 innerhalb je 4° siedende Fraktionen in den Grenzen von 230 bis 286° erhalten. Für genaue Fraktionierung, sowie für Aufscheidung höherer Glieder der Reihe, wird man jedenfalls zum Vakuum Zuflucht nehmen müssen und am besten mit den Estern arbeiten.

Statt die Ester durch Destillation zu fraktionieren, schlug Eichler (l. c.) einen anderen Weg ein: er verseifte das Esterrohgemisch sukzessive mit Natriumkarbonat, starker Natronlauge und alkoholischer Kalilauge, wobei sich herausstellte, daß nach jeder dieser Behandlungen ein Teil der Ester unverseift blieb; die auf solche Weise erhaltenen Fraktionen wurden dann durch Überführung in wasserlösliche und unlösliche Magnesiasalze weiter geschieden.

Schließlich sei noch der Methode Charitschkoffs zur Fraktionierung der Naphthensäuren auf „kaltem" Wege durch sukzessive Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erwähnt. Aus dem Rohgemisch der Naphthensäuren aus leichtem Kerosin von Grosny wurden auf diese Weise folgende Fraktionen erhalten:

[1]) Chem.-Ztg. 1895, 1469.
[2]) Petroleum II, 387.

	Ausbeute %	Säurezahl	Mittleres Molekulargewicht	Mittlere Zusammensetzung
I. unlöslich in 70%igen Alkohol	50	251,8	223	$C_{13}H_{24}O_2$ u. $C_{14}H_{26}O_2$
II. „ „ 40% „	18,75	276	203,3	$C_{13}H_{21}O_2$
I. „ „ Wasser	25	336,2	166,8	$C_9H_{16}O_2$
IV. löslich in Wasser	1,25	362	154,1	$C_9H_{16}O_2$ u. $C_8H_{14}O_2$

Von den in reinem Zustande isolierten niedrigeren Naphthensäuren sind von verschiedenen Autoren Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle in Kristallform dargestellt worden. So z. B. erhielt Aschan (l. c.) die Kaliumsalze von Hepta- und Oktonaphthensäuren in Form von Nadeln, Bariumsalze derselben Säuren in Form von Blättern; das Natriumsalz der Heptanaphthensäure bildet undeutliche, zerfließliche Prismen, das Natriumsalz der Oktonaphthensäure Nadeln usw. In Wasser sind die Kalzium-, Barium- und Magnesiumsalze der niederen Naphthensäuren nicht unbedeutend löslich.

Hat man es mit Rohgemisch von Kerosinsäuren zu tun, so erhält man die Salze in amorpher, höchstens undeutlich krystallinischer Form. Die Natron- und Kalisalze der Kerosinsäuren bilden Schmierseifen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und in wässriger Lösung gut schäumen[1]); das Ammoniumsalz ist sehr unbeständig und läßt sich nicht unzersetzt einkochen. Neutrale Alkalisalze sind in Erdöldestillaten sehr wenig löslich (z. B. wird in 1 Liter Kerosin nach der Bestimmung von Tiedemann[2]) nur 0,293 g wasserfreie Kerosinnaphthenseife gelöst); saure Seifen lassen sich dagegen von Erdöldestillaten in sehr großen Mengen aufnehmen. Salze von Kalzium und Barium sind in Wasser schwer löslich und scheiden sich in Form von kompakten, undeutlich kristallinischen, faserigen Massen aus; in Benzin und Alkohol sind sie unlöslich, in Äther löst sich das Kalziumsalz merkwürdigerweise leicht auf. Die Salze der Schwermetalle bilden z. T. harte, zum Teil mehr oder weniger weiche, klebrige (Blei- und Zinnsalz) Massen und sind in Wasser und Alkohol unlöslich, in Benzin und meist auch in Äther dagegen leicht löslich (das Silbersalz ist übrigens auch in Benzin unlöslich); die Bildung einer blaugrünen Lösung des Kupfersalzes in Benzin soll nach Charitschkoff eine charakteristische Unterscheidungsreaktion für Naphthensäuren bilden; demgegenüber aber muß darauf hingewiesen werden, daß einerseits nicht alle Naphthensäuren diese Reaktion zeigen, andererseits z. B. auch das ölsaure Kupfer mit Benzin eine blaugrüne Lösung gibt. Bei der Prüfung der

[1]) Dank dieser Eigenschaft und großer Reinigungskraft haben die durch direkte Aussalzung aus den Ablaugen der Kerosinreinigung gewonnenen Natronseifen in Rußland eine sehr weitgehende Verwendung für die Fabrikation von billigen Seifen gefunden; für bessere Sorten eignen sie sich nicht wegen ihres unangenehmen, nicht zu verdeckenden Geruchs. Näheres über die Gewinnung dieser Seifen findet man bei Pyhälä, Petroleum **3**, 571.

[2]) Trudi Bakusche Techn. Ges. **1893**.

synthetischen Polymethylenkarbonsäuren von Zielinsky fand Charitschkoff, daß die Fähigkeit, blaugrüne benzinlösliche Kupfersalze zu geben, nur den Pentamethylen-, nicht aber den Hexamethylenkarbonsäuren zukommt.

Eine merkwürdig elastische Konsistenz hat das entwässerte Aluminiumsalz der Naphthensäuren; auch vermag es Benzin und Benzol, selbst in verdünnten Lösungen, stark zu gelatinieren; diese Eigenschaft kommt auch dem Mangansalz zu.

Mit Alkoholen treten die Naphthensäuren mit großer Leichtigkeit — unter der Einwirkung von Salzsäuregas oder konzentrierter Schwefelsäure, teilweise sogar schon einfach beim Stehen — zu Estern zusammen. Die Ester bilden leicht bewegliche Flüssigkeiten, von aromatischem, früchtenähnlichem, beim Einatmen aber ekelerregendem Geruch; die Methylester sieden um etwa 40 bis 50° niedriger, als die entsprechenden Säuren selbst.

Durch längeres Erhitzen mit Glyzerin bei 240 bis 260° entstehen aus Kerosinsäuren Glyzeride — dunkle, dicke und sehr viskose Öle, die in Äthylalkohol schwer löslich sind und daher durch Auswaschen mit Alkohol von den ungebunden gebliebenen Glyzerin und Säure befreit werden können; das spezifische Gewicht des von Charitschkoff[1]) dargestellten Glyzerids war 1,008 bei 15°, die Verseifungszahl 180, Jodzahl 1,1; die dunkle Farbe ließ sich weder durch Filtration durch Knochenkohle, noch mittels chemischer Reagenzien beseitigen. Wischin[2]) empfiehlt, zuerst durch Einwirkung von Salzsäuregas aus Naphthensäure und Glyzerin das Dichlorhydrinester

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \cdot CO \cdot C_nH_{2n-1} \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

und dann schon aus diesem, durch Erhitzen mit 2 Molekülen Natriumsalz, das Triglyzerid darstellen. Auf diese Weise wurden von Wischin auch gemischte Glyzeride der Kerosinsäuren mit Öl- oder Stearinsäure, in Form von dicken Ölen oder auch talgartigen Fetten, erhalten. Die rohen Glyzeride können nach Auswaschen und Trocknen in vacuo destilliert werden.

Durch Einwirkung von Phenol auf Säurechloride erhielt Charitschkow[3]) auch Phenolester der Naphthensäuren, ein in Wasser fast unlösliches, stark antiseptisches Öl vom spez. Gew. 0,9707.

Sehr glatt geht die Bildung von Naphthensäurechloriden vor sich, namentlich wenn man die Säuren mit Phosphortrichlorid am Wasserbade erwärmt oder auch mit Phosphorpentachlorid verreibt. Die Chloride bilden gelbliche, penetrant riechende Flüssigkeiten, die etwa 50°

[1]) Petroleum **3**, 102.
[2]) Petroleum **8**, 1066.
[3]) Neftjanoje Djelo **1911**, Nr. 1.

niedriger als die entsprechenden Säuren unzersetzt sieden und gegen Wasser beständig sind.

Amide der Naphthensäuren können auf mehrfache Weise dargestellt werden: aus Chloriden durch Eintragen in überschüssiges Ammoniak und Stehenlassen während einiger Tage unter häufigem Mischen; aus Chloriden und trocknem Ammoniumkarbonat; aus Estern durch Erhitzen mit starkem Ammoniak bei 150°; aus freien Säuren durch Schmelzen mit Rhodanammonium usw. Amide, aus dem Rohgemisch der Kerosinsäuren erhalten, bilden eine ziemlich scharf und eigenartig riechende kristallinische Masse, die sich aus heißem Wasser, Benzol, Azeton usw. umkristallisieren läßt; in Benzin sind Naphthensäureamide unlöslich. Gegen kochende Alkalien sind die Amide sehr beständig, lassen sich durch Säuren dagegen leicht spalten. Beim Destillieren mit Phosphorsäureanhydrid konnte Aschan aus dem Oktonaphthensäureamid das entsprechende Nitril erhalten.

In konzentrierter Schwefelsäure lassen sich Naphthensäuren, unter Selberwärmung, sehr leicht auflösen; eine Sulfonierung findet aber dabei in sehr begrenztem Maße statt; so z. B. fand ich, daß nach einer 1stündigen Behandlung der Kerosinsäuren mit 100% Schwefelsäure 1,84, bei Zimmertemperatur nur 1,8% Sulfosäuren sich gebildet haben; die übrige Masse der ursprünglichen Säuren erwies sich, nach Auswaschen der Sulfosäuren mit Wasser, als schwefelfrei.

Die trockne Destillation der naphthensauren Salze ist noch sehr wenig untersucht worden. Lidow[1]) hat durch trockene Destillation der entwässerten Natriumseifen der Kerosinsäuren 45 bis 60% eines Destillats vom spez. Gewicht 0,865 erhalten, das zum Teil aus Ketonen bestehen soll. Kraemer und Boettcher[2]) destillierten Kalksalze der Naphthensäuren zusammen mit Natronkalk und erhielten dabei, statt der erwarteten Naphthene, wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe von stark ungesättigtem Charakter.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Naphthensäuren der Kerosindestillate sind die Naphthensäuren der höheren Fraktionen noch sehr wenig untersucht worden, so daß selbst die Frage, ob es auch Karboxylsäuren sind, zurzeit noch nicht beantwortet werden kann. Die Säurezahl ist bedeutend niedriger als bei den Kerosinsäuren, und zwar um so niedriger, je schwerer die Ölfraktion, aus der die Säuren ausgeschieden wurden. Die Säurezahl der aus leichtem russischen Solaröl ausgeschiedenen Naphthensäuren beträgt ca. 180, der aus Maschinenöl nur ca. 110; noch niedrigere Säurezahlen, 49 bis 61, fand R. Albrecht[3]) für Säuren des Maschinenöldestillats aus Texas, die auch eine hohe Jodzahl (14,6 bis 16,9) aufwiesen; nimmt man an, daß auch diese Säuren einbasisch sind, so käme man zu sehr hohen Werten für ihre Molekulargewichte; den Säuren aus russischem Maschinenöldestillat müßte man das Molekulargewicht von ca. 500, den Texasschen gar von ca. 1000

[1]) Chem. Rev. **1903**, 288.
[2]) Berichte **1887**, 598.
[3]) Chem. Rev. **1911**, 152 und 189.

zuschreiben. Die Destillation dieser Säuren scheint selbst im starken Vakuum nicht ohne bedeutende Zersetzung vor sich zu gehen, da die Säurezahl dabei stark sinkt, die Jodzahl zunimmt.

Asphalt- und Harzstoffe. Wenn man auch von den meisten anderen Bestandteilen der Erdöle bekennen muß, daß ihre chemische Natur nicht genug sicher und genau festgestellt ist, so nehmen doch die sog. Asphalt- und Harzstoffe der Erdöle insofern eine besondere Stellung ein, als man über ihre chemische Natur so gut wie gar nichts weiß und ihre Eingliederung in besondere Gruppen nicht auf Grund einer Kenntnis ihrer chemischen Funktionen, sondern auf grob empirischer Basis verschiedener Löslichkeitsverhältnisse geschieht. Holde[1]), dem wir das wenige, was wir über diese Stoffe wissen, in erster Linie zu verdanken haben, unterscheidet drei Gruppen Asphalt- oder harzartiger Stoffe: 1. in Äther-Alkohol und in Petroläther unlösliche harte Asphalte; 2. in Petroläther lösliche, in Äther-Alkohol unlösliche weiche Asphaltpeche; 3. in Äther-Alkohol und auch in 70%igem Alkohol lösliche, in Petroläther zum Teil vollständig, zum Teil unvollkommen lösliche Harze. Chemisch läßt sich, wie gesagt, keine dieser Gruppen charakterisieren und besonders die erste Gruppe der äther-alkoholunlöslichen Asphaltpeche müßte konsequenterweise auch solche Bestandteile mancher Erdöle in sich einschließen, die notorisch in andere, wohldefinierte Klassen chemischer Verbindungen gehören; dieses ist z. B. der Fall mit gewissen, gut gereinigten, dunklen russischen Schmierölen, wo bei der Behandlung mit Äther-Alkohol neben Asphaltpechen auch ein großer Teil der flüssigen Kohlenwasserstoffe ungelöst bleibt. Auch werden bei der Behandlung mit Äther-Alkohol paraffin- und erdwachsartige Stoffe mitgefällt (Engler und E. Albrecht). Für praktische Zwecke hat immerhin die von Holde vorgeschlagene Klassifikation einen gewissen Wert. Im allgemeinen kann man von Vertretern aller drei Gruppen sagen, daß sie sauerstoff- und unter Umständen auch schwefelhaltige Verbindungen von ungesättigtem Charakter sind und, als solche, große Neigung zu verschiedenen Veränderungen zeigen, u. a. auch verhältnismäßig leicht — besonders in dünnen Schichten an der Luft und beim Erhitzen — eintrocknen, worauf ihr schädlicher Einfluß beim Schmieren beruht; durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie mehr oder weniger leicht angegriffen und finden sich daher in fertigen Produkten in um so kleineren Mengen, je besser das Produkt gereinigt worden war.

1. Asphalte. Als Asphalte bezeichnet Holde diejenigen Stoffe der Erdöle und ihrer Produkte, die im sog. Normalbenzin (spez. Gewicht 0,695 bis 0,705; Siedegrenzen 65 bis 95°) unlöslich sind; wie rein konventionell diese Gruppierung ist, ersieht man am besten aus dem Umstande, daß verschiedene Benzine sehr verschiedene Mengen asphaltartiger Stoffe ungelöst lassen, und zwar um so mehr, je niedriger das Benzin siedet; so z. B. erhielt Holde aus einem Elsässer Öl bei ganz

[1]) Petroleum **2**, Nr. 24; Mitt. Marterialprüf. **1907**, Nr. 3; Compt. rend. du III. Congrès du pétrole.

gleicher Behandlungsweise 2,1% Asphaltstoffe mit einem Benzin, das zwischen 60 und 80° siedete, während ein bis 50° siedendes Benzin 5,5% solcher Stoffe ergab.

Ein Lösungsmittel, das sich zum Ausscheiden von hartem Asphalt aus Mineralölen besser als Alkoholäther eignen soll, hat neuerdings Schwarz[1]) im Methyläthylketon („Butanon") gefunden. Da das reine Butanon in der Hitze auch asphalthaltige Öle ohne Rest auflöst, wird es mit Wasser gesättigt, resp. mit so viel Wasser versetzt, daß ein Gemisch vom spez. Gew. 0,812 entsteht. Mit solchem Butanon kocht man das zu untersuchende Öl aus und erhält aus manchen Ölen, die mit Normalbenzin gar kein oder nur Spuren Asphalt hinterlassen, bis 1,2% harten und spröden Asphalts.

Die aus Erdöl oder ungereinigten Destillaten mit Leichtbenzin abgeschiedenen Asphaltstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und ziemlich hart, haben ein spez. Gewicht über 1,0, schmelzen oberhalb 100°, lassen sich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht lösen; interessant ist übrigens, daß die Löslichkeit in Benzol beim längeren Stehen etwas abnimmt, was auf eine fortschreitende Selbstpolymerisation hindeutet.

2. Asphaltpeche. Die in Äther-Alkohol unlöslichen weichen dunklen Asphaltpeche scheinen eine Übergangsstufe von den eigentlichen Ölen zu dem harten, in Benzin unlöslichen Asphalt zu bilden. Diese Beziehung wird z. B. durch folgende, Holdes Untersuchungen entnommene Tabelle illustriert:

	C %	H %	O %	Asche %	C+H %
Ursprüngliches Öl .	86,03	12,70	1,1	0	98,9
Mit Alkoholäther 4:3 gefällter Asphalt .	85,73	12,29	1,65	0,33	98,02
Mit Alkohaläther 3:4 gefällter Asphalt .	84,19	12,06			96,25
Mit Benzin 0,70 gefällter Asphalt . .	84,44	10,74	3,47	1,35	95,18

Ähnlicher Natur scheinen auch die Asphaltpeche zu sein, die nach dem von Daeschner[2]) vorgeschlagenen Verfahren mit Amylalkohol gefällt werden. Der Gehalt der Erdöle und ihrer Destillate an Asphaltpechen ist stets viel größer als an benzinunlöslichen, harten Asphalten, was übrigens leicht zu begreifen ist, da durch Äther-Alkohol auch diese letzteren mitgefällt werden. So z. B. fand Graefe[3]) in zwei Elsässer Rohölen 1,74% resp. 4,3% harten Asphalt und 11,5%, resp. 17,3% weichen Asphaltpech; bei einem dieser Asphaltpeche wurde die ziemlich hohe Jodzahl 30,9 gefunden, was auf stark ungesättigten Charakter der Asphaltpeche hinweist.

[1]) Chem.-Ztg. **1911**, 1417.
[2]) D. R. P. 124980.
[3]) Petroleum **2**, 278.

3. Harzstoffe. Mit 70%igem Alkohol lassen sich auch aus hellen und gut raffinierten Mineralölen sauerstoffhaltige Verbindungen ausziehen, die in mancher Beziehung (Konsistenz, Farbe, Geruch, Löslichkeitsverhältnisse usw.) an Pflanzenharze erinnern und daher wohl mit Recht als Harzstoffe bezeichnet werden[1]). Um ein Bild von diesen interessanten Verbindungen zu geben, will ich die einschlägigen Untersuchungen Holdes etwas eingehender besprechen. Holde unterwarf ein helles gereinigtes russisches Mineralschmieröl vom spez. Gewicht 0,9004 einer 40maligen Extraktion mit 70%igem Alkohol; alle Auszüge (nach Abdampfen von Alkohol) hatten ein spez. Gewicht über 1, waren bräunlichrot bis bräunlichgelb gefärbt, die ersten Auszüge hatten zähfadenziehende, die späteren dickölige Konsistenz. Während das ursprüngliche Öl 86,5% C, 13% H und 0,5% O enthielt, betrug der C-Gehalt der Auszüge 82 bis 84,4%, der H-Gehalt 8,7 bis 10,6% der O-Gehalt 4 bis 8%; die ersten Auszüge waren sauerstoffreicher und hatten ein größeres spezifisches Gewicht als die späteren; die Jodzahl der ersten 11 Auszüge lag zwischen 15 und 26, während das ursprüngliche Öl eine Jodzahl 7,5 aufwies. Alle Auszüge vereinigt hatten folgende Zusammensetzung: 83,7% C; 9,9% H; 4,7% O; 0,8% S und 0,9% Asche ($CaSO_4$ und Na_2SO_4); die Jodzahl war 13,4. Die Gesamtmenge der Harzstoffe betrug ca. 4% vom Ölgewicht[2]); durch Verseifung konnten daraus 11,8% Säuren von tiefdunkelbrauner Farbe und äußerst zäher fadenziehender Konsistenz ausgeschieden werden; ihr mittleres Molekulargewicht (titrimetrisch bestimmt und auf eine einbasische Säure bezogen) betrug 387, die Elementaranalyse ergab 75,7% C; 9,3% und 15% O, entsprechend etwa einer Formel $C_{25}H_{38}O_4$. Stellt man diese von Holde gefundenen Analysendaten zusammen, so sieht man, daß dem Aschengehalt des Harzes etwa 5% der Säuren als Seifen entsprechen; diese Seifen konnten im Öle durch ungenügendes Auswaschen geblieben sein; die übrigen etwa 6% Säuren mußten im Ölharz entweder im freien Zustande oder in Form von Estern enthalten sein.

Ein viel bequemerer Weg zum Isolieren von Harzstoffen aus Mineralölen als die Extraktion mit Alkohol ist die Behandlung der Öle mit Tierkohle oder Floridaerde; die Harzstoffe werden dabei von dem betreffenden Pulver adsorbiert und können dann daraus im Soxhlet durch verschiedene Lösungsmittel extrahiert werden. Das Phänomen der Adsorption wird weiter den Gegenstand eines besonderen Kapitels bilden; hier mag nur betont werden, daß wohl das Mineralöl selbst, nicht aber die von Kohle oder Floridaerde adsorbierten Harzstoffe durch Benzin extrahiert werden können. Man kann somit zuerst das gesamte Öl aus dem Pulver mit Benzin, dann die Harzstoffe für sich

[1]) Die charakteristische Morawskische Kolophoniumreaktion geben aber diese Harze nicht.

[2]) Im allgemeinen ist der Gehalt der Mineralöle an natürlichen Harzstoffen viel kleiner: in hellen meistens nicht über 0,6%, in dunklen nicht über 1% und nur in schlecht raffinierten steigt der Harzgehalt bis 3,5% (Holde).

mit anderen Lösungsmitteln extrahieren. Holde und Eickmann behandelten auf solche Weise verschiedene Mineralöle und ertrahierten die von ihnen zur Adsorption benutzte Tierkohle nacheinander mit Benzin, Äther, Benzol und Chloroform; in dieser Reihenfolge der Extraktionsmittel fanden sie allmähliches Ansteigen des spezifischen Gewichtes der extrahierten Harze, Ansteigen der Zähigkeit bis zu zähefadenziehender Beschaffenheit, Abfallen des C- und H-Gehaltes und Zunahme des O- und S-Gehaltes und der Jodzahl.

Verschiedene Sauerstoffverbindungen. Neben freien Säuren scheinen in verschiedenen Erdölen auch nicht unbedeutende Mengen esterartiger Verbindungen vorzukommen. Bei der Untersuchung zweier Erdöle aus Grosny, resp. Petrowsk fand Lidow[1]), daß die Verseifungszahlen bedeutend höher als die Säurezahlen waren; es mußten somit in Erdölen nichtsaure verseifbare Körper zugegen sein. Dasselbe fand einige Jahre später Kraemer[2]) bei der Untersuchung der Rohöle von Wietze und Oelheim, in welch letzteren er den Gehalt an solchen esterartigen Verbindungen zu 3,95% schätzten konnte. Nach Kraemers Ansicht hätte man es hier mit wachsartigen Körpern zu tun, die dem Montanwachs der Braunkohlen analog wären und zu dem als Urstoff der Erdöle angenommenen Algenwachs in nächster Beziehung stünden. Solche wachsartige Körper sollen sich bei der Destillation zum Teil zersetzen, zum Teil in das Destillat übergehen und sich ev. zusammen mit den Weichparaffinen ausscheiden; in der Tat erwiesen sich die bei 0° ausgeschiedenen Weichparaffine zum gewissen Grade verseifbar, während das bei +15° kristallisierte Paraffin keine Verseifungszahl ergab.

Verschiedene Forscher haben das Vorkommen von Phenolen in Erdölen nachgewiesen, bisher allerdings nur auf indirektem Wege (Geruch, Reaktion mit Bromwasser usw.); in corpore scheint sie Mabery[3]) aus einigen kalifornischen Erdölen isoliert zu haben, obwohl auch darüber keine näheren Angaben vorliegen. Die Phenole können den Erdöldestillaten, zusammen mit Naphthensäuren, mittels Alkalien entzogen werden; die Trennung dieser beiden Körperklassen ist aber keine ganz einfache Operation; der von Markownikow und Ogloblin dazu vorgeschlagene Weg — Zersetzung der alkalischen Lösung mittels Kohlensäure, wobei sich nur Phenole ausscheiden sollten — führt nicht zum Ziele, da ja auch die Naphthensäuren von der Kohlensäure aus ihren Salzen zum Teil verdrängt werden.

Schließlich sei noch der Beobachtung Robinsons[4]) erwähnt, der das Vorkommen im pennsylvanischen Erdöl von Azetaldehyd (ca. 0,001%) durch charakteristische Reaktionen nachgewiesen haben will.

---

[1]) Wjestrik jirowich-weschtchestw **1900**, 65.
[2]) Chem.-Ztg. **1907**, 675.
[3]) Proc. Amer. Phil. Soc. **1903**, 36; vgl. auch Richardson, Journ. Frankl. Inst. **162**, 57.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **1899**, 232.

d) Schwefelverbindungen.

Der Schwefelgehalt der meisten Erdöle ist sehr gering und beträgt nur in wenigen Fällen 1% oder mehr; zu den schwefelreicheren Ölen — die manchmal in eine besondere „Maberyt"-Gruppe[1]) untergeordnet werden — gehören besonders verschiedene Erdöle von Nordamerika, wie die von Ohio, Kanada, Lima, Texas, Kalifornien; der Schwefelgehalt der letzteren soll nach Jones[2]) bis 4% betragen, und in einem mexikanischen Erdöl hat Lohmann[3]) sogar 4, 6% Schwefel gefunden. Sehr schwefelarm sind dagegen die Erdöle von Pennsylvanien, Baku, Hannover, die meisten rumänischen usw.

In vielen Erdölen findet sich Schwefel im freien Zustande; bei der Destillation solcher Erdöle wird Schwefelwasserstoff entwickelt, und zwar nicht nur im Anfange, wo das ev. ursprünglich vorhandene Gas entweichen könnte, sondern auch mit den höheren Fraktionen, in denen es nur als Reaktionsprodukt zwischen Kohlenwasserstoffen und freiem, resp. sehr lose gebundenem Schwefel auftreten kann. Bei der Destillation schwefelhaltiger Erdöle tritt übrigens auch Schwefeldioxyd auf. In dem Erdöl von Beaumont (Texas) konnte freier Schwefel direkt nachgewiesen werden: in den höheren Destillaten dieses Öles fanden Richardson und Wallace 0,25% Schwefel in Kristallform[4]); ein von Thiele[5]) untersuchter, aus demselben Rohöl ausgeschiedener Bodensatz enthielt, neben 29,59% Öl, 63,63% freien Schwefel im amorphen und 6,81% im kristallinischen Zustande.

Die in den Erdölen vorkommenden Schwefelverbindungen sind am eingehendsten von Mabery untersucht worden. Ihre Isolierung aus Ohio-Rohöl[6]) geschah auf folgende Weise. Das Öl wurde mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die Säure, nach Verdünnen mit Wasser, mit Bleikarbonat oder Kalk gesättigt und die von unlöslichen Sulfaten u. dgl. getrennten Salze in Wasserlösung mit Dampf destilliert: es ging dabei ein hellgelbes Öl vom spez. Gewicht 0,9245 mit 14,97% Schwefel über, das nun einer vielfachen Fraktionierung bei 100 mm Hg-Druck unterworfen und in mehrere, innerhalb je 5° siedende Fraktionen zerlegt wurde. Mit alkoholischer Sublimatlösung bildeten diese Destillate kristallinische Doppelverbindungen, die nach Umkristallisieren, z. B. aus Benzol, analysiert und als Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Alkylsulphiden erkannt wurden; auch Doppelverbindungen mit Platinchlorid sind dargestellt und analysiert worden. Keine der erhaltenen Fraktionen zeigte charakteristische Reaktionen von Thiophen oder Merkaptanen. Auf diese Weise isolierten Mabery und Smith die

---

[1]) Nach dem Namen des um die Untersuchung der Schwefelverbindungen besonders verdienten amerikanischen Forschers Mabery.
[2]) Petroleum **5**, 533.
[3]) Chem.-Ztg. **1911**, 1120.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **1902**, 316.
[5]) Chem.-Ztg. **1902**, 896.
[6]) Amer. Chem. Journ. **1891**, 263 und **1894**, 83; Berichte **1889**, 3303.

Methyl-, Äthyl-, n. Propyl-, n- und iso-Butyl-, Pentyl-, Äthylpentyl-, Butylpentyl- und Hexylsulfide.

Zu etwas anderen Resultaten gelangten Mabery und Quayle[1]) bei der Untersuchung der Schwefelverbindungen des Kanada-Erdöles; durch Behandlung dieses Öles mit Schwefelsäure, Destillation des verdünnten und neutralisierten Säureauszuges, Fällung mit Sublimat, Zersetzung der Quecksilberdoppelverbindungen mit Schwefelwasserstoff und Rektifikation der Schwefelverbindungen in vacuo wurde eine Reihe von Körpern erhalten von $C_7H_{14}S$ (Siedepunkt 71 bis 73° bei 50 mm Hg) bis $C_{18}H_{36}S$ (Siedepunkt 198 bis 200° bei 50 mm Hg). Bei der Oxydation dieser Körper mit Permanganat bildeten sich entsprechende Sulfone, die auch analysiert wurden. Mit der Sulfidformel stimmt aber schlecht das Verhalten dieser Verbindungen gegen Brom: während Sulfide dabei bekanntlich kristallinische Doppelverbindungen des Typus $R_2S.Br_2$ bilden, reagieren die in Rede stehenden Schwefelkörper mit Brom explosionsartig heftig, ohne wohldefinierte Verbindungen zu geben. Dieser Umstand, sowie die elementare Zusammensetzung veranlassten Mabery, die Schwefelkörper des Kanadarohöls als hydrierte Thiophene (oder „Thiophane") zu betrachten.

Die gleichen Schwefelverbindungen wurden übrigens von Mabery auch aus den Ohio- und Kanada-Destillaten selbst, ohne den Umweg über das Säuregoudron, durch Ausschütteln mit alkoholischen Sublimatlösungen ausgeschieden; ein großer Teil des Schwefels bleibt aber dabei im Öl zurück und scheint demnach im Rohöl in anderer Form als in Sulfiden, resp. Thiophanen enthalten zu sein.

Merkwürdigerweise konnten Kast und Lagai[2]) die Angaben von Mabery in keinem Punkte bestätigen; bei der Behandlung eines 1% S enthaltenden Ohioöles wurde nur ein kleiner Teil der Schwefelverbindungen von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und, nach Verdünnen der Säure mit Wasser und Sättigen mit Kalk, konnten durch Destillation keine Schwefelverbindungen erhalten werden. Auch ist z. B. das reine Äthylsulfid nicht fähig, mit konzentrierter oder selbst rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren zu bilden; es löst sich zwar in der Säure, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser in unveränderter Form wieder aus. Bei der Destillation ihres Ohio-Öles in vacuo bei 150° erhielten Kast und Lagai ein gelbliches, stark nach Zwiebeln riechendes Öl; bei der Behandlung mit Sublimat gab dieses Öl einen weißen, käsigen, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag, der in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, ein äußerst unangenehm riechendes, schwefelhaltiges Öl ausschied. Diese Sublimatdoppelverbindung ist somit von den analogen Verbindungen der Alkylsulfide und Merkaptane ganz verschieden. Ob diese Widersprüche zwischen Mabery und Kast nur darin ihre Erklärung finden, daß der letztere, wie Mabery meint, kein Ohio-Öl in Händen

[1]) Amer. chem. Journ. **1906**, 404.
[2]) Dinglers Polyt. Journ. **284**, 69.

hatte (das Ohio-Erdöl enthält in maximo 0,6% Schwefel, Kast gibt für sein Öl 1% S an), mag dahin gestellt werden.

In Form von Quecksilberdoppelverbindungen sind schwefelhaltige Körper auch aus anderen Erdölen von verschiedenen Forschern ausgeschieden worden. Eine genauere Untersuchung ihrer chemischen Natur bleibt noch aus.

In vielen Fällen scheint Schwefel in Erdölen zum Teil auch in Form von Thiophenverbindungen enthalten zu sein. So konnte Edeleanu[1]) an den aus rumänischen Erdölen isolierten schwefelhaltigen Körpern, Charitschkoff[2]) am Benzin von Grosny die charakteristischen Thiophenreaktionen nachweisen; allerdings ergab eine kolorimetrische Bestimmung der Indopheninreaktion, daß im Grosnyschen Benzin nur ca. 0,0001% Thiophen enthalten ist; Girard[3]) will in russischen Ölen auch Thiotolen und Dimethylthiophen gefunden haben. Da, wie V. Meyer[4]) gezeigt hat, Benzindämpfe beim Durchleiten über glühendem Schwefelkies Thiophen bilden, ist die Anwesenheit thiophenartiger Verbindungen in verschiedenen Erdölen sehr wahrscheinlich.

Ganz vereinzelt steht die Angabe Hagers[5]) über die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im amerikanischen Petroleumäther; da Hager empfiehlt, den Äther zum Entfernen von Schwefelkohlenstoff mit Quecksilber kräftig zu schütteln, und man andererseits jetzt weiß, daß durch Schütteln mit Quecksilber der Schwefelkohlenstoff selbst von den ihm anhaftenden übelriechenden Schwefelverbindungen gereinigt werden kann, so ist es wahrscheinlich, daß Hager bei der Konstatierung der Anwesenheit des Schwefelkohlenstoffs im Petroleumäther sich nur durch den schlechten Geruch des letzteren leiten ließ und der von ihm untersuchte Äther somit nicht Schwefelkohlenstoff, sondern andere, diesen gewöhnlich begleitende Schwefelverbindungen enthielt.

Was schließlich die Verteilung der Schwefelkörper in verschiedenen Fraktionen ein und desselben Erdöls betrifft, so konzentriert sich der Schwefelgehalt in den meisten Fällen in den höheren Destillaten und in den Destillationsrückständen.

e) Stickstoffverbindungen.

Wie der Schwefel-, ist auch der Stickstoffgehalt der meisten Erdöle sehr klein; die deutschen (Kraemer und Boettcher[6]) scheinen überhaupt stickstoffrei zu sein; das kaukasische Erdöl enthält nach Beilby[7]) 0,05% Stickstoff (die Zahl scheint aber eher zu hoch zu sein), das rumänische 0,09 bis 0,12%, das pennsylvanische nur 0,008% usw. Zu den stickstoffreicheren gehören die Erdöle Japans, Ohios und be-

[1]) Monit. Pétr. 1909, Nr. 21.
[2]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1887, 272.
[3]) Journ. Pétr. 1906, Nr. 129.
[4]) Berichte 1885, 27.
[5]) Dinglers Polyt. Journ. 183, 165.
[6]) Berichte 1887, 599.
[7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 120.

sonders Kaliforniens, wo Mabery[1]) bis 2,35% N fand, was einem Gehalt von 30% Stickstoffverbindungen entspricht. Interessant ist zu bemerken, daß die stickstoffreichen Erdöle oft auch einen besonders hohen Schwefelgehalt aufweisen.

Der Stickstoff findet sich in den Erdölen in Form von basischen Verbindungen, deren Ausscheidung mittels verdünnter Schwefelsäure auf sehr leichte Weise geschieht. Durch Rektifikation in vacuo der aus den sauren Auszügen mit Alkali in Freiheit gesetzten Basen konnten Mabery und Hudson[2]) aus dem kalifornischen Erdöl sechs verschiedene Körper von $C_{12}H_{17}N$ bis $C_{17}H_{21}N$ isolieren; die Formeln wurden durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen festgestellt, der Wasserstoffgehalt ist aber zum Teil nicht ganz sicher. Die Körper haben einen durchdringenden Nikotingeruch, sind schwache Basen, bilden keine gut definierte Salze; durch Chromsäure werden sie völlig oxydiert, zum Teil unter Essigsäurebildung; mit Äthyljodid geben sie Additionsverbindungen, wohl Jodide der quaternären Basen. Nach dem gesamten Verhalten der Basen glaubt Mabery sie als Tetrahydropyridin- und Chinolinderivate auffassen zu können. Nach Peckhams Untersuchungen der Basen des kalifornischen Erdöls sind diese nicht im freien Zustande, sondern an schwache organische Säuren (also wohl Naphthensäuren) gebunden im Erdöl enthalten.

Stickstoffhaltige Basen sind auch in vielen anderen Erdölen aufgefunden worden: von Bandrowsky[3]) und Zaloziecky[4]) in galizischen, von Griffits[5]) in rumänischen, von Chlopin[6]) und Schestakoff[7]) in russischen Ölen usw. Alle diese Körper scheinen zu hydrogenisierten Pyridin- und Chinolinderivaten zu gehören, sind in Wasser wenig, in verdünnten Säuren leicht löslich, geben Doppelverbindungen mit Platinchlorid usw. Das aus dem russischen Kerosindestillat von Schestakoff isolierte Basengemisch (nur 0,006% vom Rohöl) siedete bei 260 bis 370°, enthielt 85,72% C; 8,09% H und 6,6% N, hatte das mittlere Molekulargewicht 225, war optisch inaktiv. Ein ähnliches, scharf nach Pyridin riechendes, Basengemisch, mit 85,12% C; 9,32% H und 5,56% N und mittlerem Molekulargewicht 249 gewann Chlopin aus russischem Masut (mit Ausbeute von ca. 0,008 auf Rohöl). Durch fraktionierte Fällung mit Platinchlorid wurde das Gemisch in 6 verschiedene aber noch nicht reine, Basen zerlegt, mit Molekulargewichten von 104 bis 308.

Eine diesen Körpern nahe Zusammensetzung scheint auch die von Zaloziecky aus galizischem Erdöl isolierte Base zu besitzen; viel reicher an Stickstoff ist dagegen die Base, die Griffits aus einem rumä-

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. **1900**, 502.
[2]) Amer. Journ. Science **1894**, 250.
[3]) Monatsh. Chem. **1887**, 8, 224.
[4]) Monatsh. Chem. **1892**, 13, 498.
[5]) Bull. Soc. Chim. Paris **1901**, 25, 725.
[6]) Berichte **1900**, 2837.
[7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1898**, 873.

nischen Erdöl gewann und die neben 75,65% C und 6,65% H, 17,8% N enthielt.

Neben alkaloidartigen Basen sind in verschiedenen Erdölen auch Ammoniumsalze (wohl der Naphthensäuren?) nachgewiesen worden; bei der Destillation der kalifornischen Erdöle wird bei 200 bis 250° starker Ammoniakgeruch merkbar. Im Wasser aus einem Tiefbrunnen in Grosny wies Charitschkow[1]) Methylamin nach und glaubt, daß dieses vom Wasser aus dem benachbarten Erdöl ausgelaugt worden war; in sog. Bohrwässern der Ölfelder sind auch Ammoniumsalze gefunden worden.

f) Mineralische Bestandteile.

Die mineralischen Bestandteile kommen in Erdölen — insofern diese vom mechanisch beigemengten Schmutz frei sind — nur in sehr kleinen Mengen vor, in erster Linie wohl als Salze der Naphthensäuren. Durch Verbrennung eines filtrierten Masut (Erdölrückstand nach Abtreiben von Benzin und Kerosin) aus Balachany (Baku) fanden Markownikow und Ogloblin[2]) 0,14% Asche, was ca. 0,09% auf das Rohöl ausmacht; die Asche bestand hauptsächlich aus Kalciumoxyd und Eisenoxyd (dieses wohl zum Teil aus dem Eisen der Destillierkessel stammend) und enthielt außerdem kleine Mengen Tonerde, Kupfer und Silber. Verhältnismäßig sehr viel Kupfer (0,19%) hat Benignus[3]) im Rohöl von Patagonien gefunden. Dasselbe Rohöl enthielt auch 0,05% Phosphor. Phosphor und Schwefelarsen, neben größeren Mengen freien Schwefels wurden von Thiele[4]) auch im Erdöl aus Beaumont (Texas) nachgewiesen.

g) Wasser.

Wie wir in einem späteren Kapitel sehen werden, ist die Löslichkeit von Wasser in den Erdölkohlenwasserstoffen sehr klein. Der eigentliche Wassergehalt der Erdöle ist somit stets nur sehr gering. Wohl aber enthalten die meisten Erdöle, neben diesen kleinen, praktisch bedeutungslosen Mengen gelösten Wassers, mehr oder weniger große Mengen Wasser in feinverteilter Form als Suspension. Oft scheidet sich dieses Wasser beim Stehen des Erdöls, besonders unter Anwärmen, von selbst aus. Es kommen aber auch Fälle vor, wo die Suspension, selbst beim Anwärmen, Tage, ja Monate lange erhalten bleibt, resp. nur einen Teil des Wassers ausscheidet. Auch wird dieser Teil des Wassers nicht in reinem Zustande, sondern mit Erdöl zu einer Emulsion vermischt, ausgeschieden. Nach den Untersuchungen von Kwitka[5]) kann die Bildung solcher hartnäckigen Suspensionen und Emulsionen durch

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1906**, 1275.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1883**, 253.
[3]) Petroleum **5**, 456.
[4]) Chem.-Ztg. **1902**, 896.
[5]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1905**, Nr. 3.

einen Gehalt des Wassers an Naphthensäureseifen hervorgerufen sein, und lassen sich solche Suspensionen durch Ansäuerung zum Teil zerstören; in anderen Fällen bleibt auch die Ansäuerung wirkungslos. Im Fabrikbetriebe wird ein einigermaßen (ein paar Zehntel Prozent übersteigender) Wassergehalt als höchst lästig empfunden, da erstens die Gegenwart von Wasser beim Destillieren ein starkes Schäumen und sehr leicht sog. Überwürfe zur Folge hat, zweitens die im Wasser stets enthaltenen Salze schädliche Kesselsteine bilden. Ein schönes, theoretisch und praktisch gleich interessantes Verfahren zur Ausscheidung des fein suspendierten Wassers aus Erdöl ist neuerdings von Cottrell[1]) vorgeschlagen worden und besteht wesentlich in der Behandlung des Öles mit hochgespanntem elektrischen Strom. Die bis dahin ordnungslos zerstreuten mikroskopisch kleinen Wassertröpfchen reihen sich nach den Kraftlinien des elektrischen Feldes und fließen dabei in größere Tropfen zusammen. Um die Ausscheidung dieser Tropfen noch mehr zu beschleunigen, läßt Cottrell das mit dem Strom behandelte Öl längs einiger mit Wasser getränkten Stücke Kanevasstoffes fließen, wobei die Tropfen durch den feuchten Stoff aufgefangen und festgehalten werden.

B. Physik.

1. Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht der bekannten Erdöle variiert von etwa 0,730 bis über 1. Richardson und Mackenzie[2]) beschreiben ein Erdöl aus Kuba mit spez. Gewicht 0,732; ein Öl mit spez. Gewicht 0,735 ist in Tulsa (N.-A. V. St.) aufgefunden worden[3]). Das größte bisher beobachtete spez. Gewicht 1,06 wird von Redwood[4]) für ein mexikanisches Rohöl angegeben; bei einem anderen mexikanischen Öl fand derselbe Autor das spez. Gewicht 1,04, bei einem persischen 1,016; ein von Baskakow[5]) untersuchtes gurisches Rohöl (Kaukasus) hatte das spez. Gewicht 1,038 usw. Wenn somit das Vorkommen von Erdölen mit spez. Gewicht über 1 nicht bestritten werden kann, so sind diese ganz schweren Produkte so stark verharzt und dick, daß sie schon an der Grenze von Asphalten stehen, und man kann daher wohl behaupten, daß die typischen Erdöle leichter als Wasser sind. Erdöle mit spez. Gewicht über 0,900 sind schon zu den schweren zu zählen; sie sind meist ziemlich dickflüssig, dunkelbraun bis schwarz gefärbt, haben einen hohen Flammpunkt (s. w.), enthalten keine oder nur sehr wenig leichtflüssige Bestandteile und viel Asphaltstoffe. Von den europäischen Erdölen gehören zu dieser Gruppe die Öle von Hannover, einige rumä-

[1]) Petroleum, **6**, 2076; **7**, 296.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **1910**, 681.
[3]) Petroleum **3**, 1208.
[4]) Petroleum a. its Products 198.
[5]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1889**, 109.

nische (z. B. Tzintea), galizische (Plooze), kaukasische (Binagady und Heilige Insel bei Baku u. a.); von den außereuropäischen sind besonders schwer die Erdöle von Mexiko, Texas, Kalifornien, Südamerika, Algerien, Japan u. a. In den meisten dieser Naphthagebiete finden sich aber sowohl schwere, wie leichte Erdöle; so z. B. variieren die spezifischen Gewichte der Erdöle von Ostgalizien von 0,750 bis 0,950, der japanischen von 0,805 bis 0,988 usw. Nicht nur auf ein und demselben Gebiete, sondern sogar in fast unmittelbarer Nachbarschaft kommen Öle von verschiedenen spezifischen Gewichten vor: so z. B. fand Edeleanu[1]) in zwei nur 120 m voneinander entfernten und fast gleich tiefen Bohrlöchern von Pacurretzi Öle von spez. Gewichten 0,798 und 0,900; das Erdöl von Tzintea gehört zu den schwersten in Rumänien; vor einiger Zeit hat man aber hier ein sehr leichtes Öl mit spez. Gewicht 0,765 aufgefunden[2]) usw.

In vielen Fällen läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Gewicht und der Tiefe, aus der das Erdöl kommt, nachweisen. Dieser Zusammenhang kann sich aber auf zweierlei Weise äußern. Auf einigen Naphthagebieten (Pennsylvanien, Wietze in Hannover, Grosny im Kaukasus u. a.) findet man das spezifische Gewicht des Erdöls um so kleiner, je tiefer man bohrt; in Pennsylvanien z. B. existieren nach Höfer[3]) drei Erdöl führende Sandschichten, von denen der tiefsten Öle mit spez. Gewichten von 0,7777 bis 0,8000, der mittleren um 0,8235, der obersten von 0,8750 bis 0,8484 entspringen.

Andererseits hat man auf den Ölfeldern von Balachany, Bibi-Eibat, Elsaß u. a. das umgekehrte Verhältnis — das spezifische Gewicht der Öle nimmt hier beim Eindringen in die Tiefe zu. Ein sehr interessanter Fall solcher Abhängigkeit wurde vor mehreren Jahren bei der Ges. Gebr. Nobel in Balachany beobachtet: ein Bohrloch funktionierte hier während mehrerer Jahre und gab, von einer Tiefe von ca. 420 m, ein Öl vom spez. Gewicht 0,867; durch irgendeinen Umstand wurde nun das Bohrlochrohr auf der Tiefe von ca. 300 m durchbrochen — die Folge davon war, daß das spezifische Gewicht des Erdöls auf 0,812 sank!

Das Auftreten von solchen zwei diametral entgegengesetzten Regelmäßigkeiten läßt sich wohl am einfachsten durch folgende Annahmen erklären. Die Erdöle sind, selbst in den tieferen Erdschichten, insofern diese porös und für die Luft durchlässig sind, einer Verdunstung und Oxydation unterworfen; da beide diese Prozesse eine Zunahme des spezifischen Gewichts zur Folge haben, so ist zu erwarten, daß das spezifische Gewicht der Rohöle eines und desselben Feldes in der Richtung von unten nach oben zunimmt. Andererseits aber wird für viele Erdöle angenommen, daß sie in ihrer Vorgeschichte eine Wanderung erlitten und dabei durch poröse Schichten filtriert haben; bei solcher Filtration werden, wie weiter ausführlich auseinandergesetzt sein wird,

[1]) Monit. Petr. **1909**, Nr. 21.
[2]) Österr. Chem.-Techn. Ztg. **1910**, 128.
[3]) Das Erdöl, S. 38.

die schwersten Bestandteile der Erdöle in der Filtrationsschicht am meisten zurückgehalten; in den Fällen — und solche werden wohl die häufigsten sein — wo solche Filtration unter dem Drucke der Gase im Erdinnern von unten nach oben stattfand, muß das spezifische Gewicht eines Erdöls in den oberen Schichten kleiner sein als in der Tiefe.

Die großen Unterschiede in den spezifischen Gewichten verschiedener Erdöle stehen im Zusammenhange einerseits mit ihrem verschiedenen Gehalt an niedrig siedenden — leichten und hochsiedenden — schweren Kohlenwasserstoffen, sowie an schweren Asphalt- und Harzstoffen, andererseits aber auch mit der Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe zu verschiedenen chemischen Reihen. Wenn man nämlich gleich hochsiedende gesättigte (paraffinische), naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe miteinander vergleicht, so findet man, daß die ersteren das kleinste, die letzteren das größte spezifische Gewicht haben, während Naphthene in der Mitte stehen. Erdöle, die, wie die pennsylvanischen, an gesättigten Kohlenwasserstoffen besonders reich sind, haben daher im allgemeinen ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die naphthenischen (wie z. B. die Erdöle von Baku) oder gar als die, die viel aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Dieser durch die chemische Natur der Kohlenwasserstoffe bedingte Unterschied in den spezifischen Gewichten, der in den Rohölen selbst durch verschiedenen Gehalt an Asphalt- und anderen Stoffen verdeckt sein kann, kommt bei den Destillaten besonders klar zum Vorschein. Die pennsylvanischen Benzine, Leuchtöle und Schmieröle sind daher bedeutend leichter als die kaukasischen, und noch schwerer als das russische Benzin ist z. B. das an aromatischen Kohlenwasserstoffen besonders reiche Benzin von den Sundainseln.

Die Veränderungen der spezifischen Gewichte der Erdöle und Erdöldestillate beim Vermischen untereinander sind noch nicht irgendwie gründlich untersucht worden. Im allgemeinen nimmt man an — und für praktische Zwecke trifft dies meist mit genügender Genauigkeit zu — daß die Öle dabei weder eine Dilatation, noch eine Kontraktion erleiden, so daß das spezifische Gewicht eines Gemisches nach der einfachen Mischregel aus den Bestandteilen berechnet werden kann. Für die Fälle aber, wo das eine der zu mischenden Öle paraffinhaltig ist, gilt diese Regel sicherlich nicht, denn es findet dabei eine teilweise Lösung der festen Paraffinteilchen des ersten Öles in den Kohlenwasserstoffen des zweiten statt, und da die Auflösung von Paraffin von bedeutender Ausdehnung begleitet wird, muß das spezifische Gewicht des Gemisches kleiner ausfallen, als es sich nach der Mischregel berechnen läßt. Solches wurde denn auch wirklich zum erstenmal von Grotowsky für technische Paraffinöle beobachtet; einen weiteren sehr prägnanten Fall beschrieben dann Engler und Boehm[1]): aus einem Vaselin vom spez. Gewicht 0,8785 schieden sie durch Fällung mit Alkoholäther 40,8% eines festen Paraffins mit spez. Gewicht 0,8836 aus, und es war

[1]) Dinglers Journ. **262**, 469.

ein Öl vom spez. Gewicht 0,8809 hinterblieben — das spezifische Gewicht des Gemisches war somit bedeutend kleiner als das jedes einzelnen Bestandteiles.

Es scheint, daß auch beim Vermischen von flüssigen, paraffinfreien Erdölprodukten Volumveränderungen eintreten können; so fanden Jackson und Young[1]) beim Vermischen von Benzol und n-Hexan eine Expansion bis ca. 0,4%; ob solches auch in anderen Fällen vorkommt, ist nicht bekannt

2. Zähigkeit.

Unter Zähigkeit oder Viskosität oder Koeffizient der inneren Reibung versteht man in der Physik diejenige Eigenschaft von fließbaren Stoffen, die, neben der Größe der reibenden Fläche und der Verschiebungsgeschwindigkeit, den beim Fließen zu überwindenden inneren Reibungswiderstand bestimmt. Man unterscheidet zwischen der absoluten und relativen oder spezifischen Zähigkeit, indem die erste in absoluten Maßeinheiten (Zentimeter, Gramm, Sekunde), die zweite in bezug auf die Zähigkeit des Wassers (gewöhnlich bei 0°) ausgedrückt wird. Die absolute Zähigkeit von Flüssigkeiten läßt sich, nach dem Gesetze von Poiseuille, durch Messen der aus einer Kapillare ausfließenden Menge bestimmen; ist r der Radius, l die Länge der Kapillare (beide in Zentimeter), p der zur Überwindung des Reibungswiderstandes in der Kapillare verwendete Druck, v das Volumen der in t Sekunden ausgeflossenen Menge Flüssigkeit (in Kubikzentimetern), so ist die absolute Zähigkeit

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l v}$$

Da diese Bestimmungsmethode sehr zeitraubend und umständlich ist, sieht man von ihr in der Praxis der Erdölindustrie ganz ab; da aber die Zähigkeit hier, wie wir besonders bei der Besprechung von Leucht- und Schmierölen sehen werden, dennoch eine hervorragend wichtige Rolle spielt, hat man eine viel einfachere Methode ausgearbeitet, die gestattet, statt der Zähigkeit eine andere, zu ihr in Beziehung stehende Größe genug genau auf einfache Weise zu messen. Man hat zu diesem Zwecke verschiedene Viskosimeter konstruiert, in denen die Ausflußzeit von Ölen unter genau definierten Bedingungen gemessen wird; es ist klar, daß von zwei Flüssigkeiten diejenige, deren Zähigkeit kleiner ist, aus einem beliebigen Viskosimeter schneller ausfließen wird; das quantitative Verhältnis der Ausflußzeiten wird aber in verschiedenen Viskosimetern sehr verschieden ausfallen, und die mittels verschiedenen Viskosimeter gefundenen Größen werden zu den wahren Zähigkeiten in verschiedenem und im allgemeinen keinem einfachen Verhältnis stehen. Für die praktische Bewertung des Zähigkeitsgrades eines Erdöls oder

[1]) Journ. Soc. Chem. 1898, 73, 922.

Erdölprodukts wird die Bestimmung der Ausflußzeit aus einem bekannten Viskosimeter im allgemeinen für ausreichend gehalten; bei der Benutzung des am meisten verbreiteten Viskosimeters von Engler wird gewöhnlich diese Ausflußzeit zur Ausflußzeit von Wasser bei 20°C in Beziehung gebracht (sog. Englergrade). Für die wissenschaftliche Behandlung verschiedener Fragen — und, wie wir im dritten Abschnitt sehen werden, hat solche Behandlung auch einen hohen praktischen Wert — ist aber die Kenntnis dieser rein konventionellen Größen unzureichend, und ist es nötig, zur wahren Zähigkeit zurückzugreifen. Es muß daher als ein großer Verdienst Ubbelohdes bezeichnet werden, eine Formel und spezielle Tabellen[1]) ausgearbeitet zu haben, die erlauben, aus den Viskositätsgraden des Englerschen Viskosimeters die wahre spezifische Zähigkeit (z) zu berechnen. Diese Formel lautet:

$$z = s\left(4{,}072 \cdot \frac{T}{T_w} - 3{,}513 \cdot \frac{T_w}{T}\right);$$

s bedeutet hier das spezifische Gewicht des Öles, T seine Ausflußzeit aus dem Englerschen Viskosimeter, T_w die Ausflußzeit des Wassers aus demselben Viskosimeter. Wie groß die Unterschiede zwischen den Englerschen Viskositätsgraden (oder, wie man gewöhnlich kurzweg sagt, „Viskositäten") und den wahren Zähigkeiten sind, zeigen folgende Zahlen (berechnet aus den Ubbelohdeschen Tabellen für ein Öl vom spez. Gewicht 0,900 und einen Viskosimeter mit 51″ Wasserausflußzeit):

Englergrade	Spez. Zähigkeit
1	0,504
2	5,75
3	9,94
4	13,86
5	17,69
10	36,36
20	73,17
30	109,8
40	146,5
50	183,2
60	219,6

Wie man sieht, sind die Werte der spezifischen Zähigkeit bei den höheren Viskositätsgraden (von etwa 10 angefangen) diesen proportional; für dünnere Öle dagegen hört diese Proportionalität ganz auf, und die Werte der spezifischen Zähigkeit wachsen viel schneller als die Englergrade.

Im dritten Abschnitt dieses Buches, bei der Besprechung von Leucht- und Schmierölen, werde ich auf die Zähigkeit dieser Produkte näher eingehen. Für die Rohöle selbst ist die Zähigkeit nur insofern

[1]) Tabellen zum Englerschen Viskosimeter 1907.

von Bedeutung, als sehr zähe Öle schwerer als die dünnflüssigen sich durch Pumpen befördern lassen. Im allgemeinen geht die Zähigkeit von Rohölen ihrem spezifischen Gewicht parallel, und Rohöle mit spezifischem Gewicht unter 0,900 sind noch bei gewöhnlicher Temperatur ganz dünnflüssig; eine Ausnahme machen paraffinhaltige Öle, die schon bei viel niedrigerem spezifischen Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich viskos, resp. salbenartig sein können.

3. Optische Eigenschaften.

Farbe. Die Farbe der meisten Erdöle ist braun, rotbraun oder schwarzbraun bis schwarz. Seltener kommen hellgelbe, strohgelbe und hellbraune Rohöle vor, und nur als große Seltenheit trifft man auch ganz farblose an (z. B. in Ssurachany bei Baku, wo neben sog. „weißer", aber in Wirklichkeit nur sehr hellbrauner Naphtha auch vollständig wasserklare Erdöle gewonnen werden). Im allgemeinen kann man sagen, daß die leichteren Rohöle heller gefärbt sind als die schweren, was in Zusammenhang mit der oben erwähnten Fitration gebracht wird; es sind aber auch Ausnahmen aus dieser Regel bekannt geworden; so z. B. war das von Nawratil[1]) untersuchte Rohöl von Paseczna (Galizien) vom spez. Gewicht 0,765 braunschwarz und undurchsichtig, dagegen das viel schwerere Öl von Ropa mit spez. Gewicht 0,803 braunrot und durchsichtig, das Rohöl von Klenczany mit spez. Gewicht 0,779 durchsichtig und lichtrotgelb.

Die meisten Erdöle zeigen eine mehr oder weniger starke Fluoreszenz, die auch ihren meisten Destillaten eigen ist. Ohne Fluoreszenz sind nur einerseits die niedrigen Destillate (Benzin, Ligroin), andererseits das vom Öl befreite Paraffin; Kerosin, Vaselin- und Solaröl, Schmieröle und Destillationsrückstände fluoreszieren alle, sowohl in reinem Zustande, wie auch in verschiedenen organischen Flüssigkeiten gelöst. Die Farbe der Fluoreszenz ist verschieden, z. B. blau in russischen Erdölprodukten, grünlich in pennsylvanischen. Die Fluoreszenz widersteht der gewöhnlichen chemischen Behandlung der Erdölprodukte mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkalien und wird erst durch wiederholte energische Einwirkung von rauchender Schwefelsäure zerstört. Durch Zusatz von stark lichtbrechenden Körpern (z. B. Nitronaphthalin) kann die Fluoreszenz der Erdölprodukte aufgehoben werden, tritt aber nach Ausscheidung solcher „Entscheinungsmittel" wieder auf. Die chemischen Träger der Fluoreszenz der Erdölprodukte sind noch ganz unbekannt.

Lichtbrechung. Das Lichtbrechungsvermögen verschiedener Erdöle oder, richtiger gesagt, ihrer Destillate ist von mehreren Forschern untersucht worden. In der Reihe der Destillate eines und desselben Erdöles steigt im allgemeinen der Refraktionskoeffizient mit der Siedetemperatur; beim Vergleich der Lichtbrechung gleichartiger Produkte

[1]) Dinglers Journ. **246**, 328.

verschiedener Erdöle findet man, daß sie parallel ihren spezifischen Gewichten gehen, da eben die gesättigten Kohlenwasserstoffe kleinere Refraktionskoeffiziente aufweisen als gleich hoch siedende naphthenische und diese ihrerseits kleinere als die entsprechenden aromatischen.

Optische Aktivität[1]). Die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, wurde bei einem Erdölderivat[2]) zum ersten Male im Jahre 1835 vom Entdecker der optischen Aktivität, Biot, beobachtet. Diese Beobachtung, weil in keinem Zusammenhange mit anderen bekannten Tatsachen stehend, konnte für jene Zeit kein weiteres Interesse bieten und sollte daher bald in Vergessenheit geraten. Es vergingen über 60 Jahre, bevor das Vermögen der Lichtdrehung an einigen Erdölderivaten von neuem nachgewiesen wurde[3]). Jetzt aber kam die Neuentdeckung zur rechten Zeit; denn die Erscheinung der optischen Aktivität der Erdöle und ihrer Produkte sollte nun nicht wieder als vereinzelte Tatsache einfach registriert werden, sondern konnte sofort eine theoretische Verwertung finden — nämlich in den Kontraversen um die gerade aktuelle Frage über den Ursprung der Erdöle. Die Bedeutung der optischen Aktivität nach dieser Richtung wird weiter zur Sprache kommen. Hier sollen vorläufig nur die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der Forschungen von Rakusin, Engler mit seinen Schülern, Marcusson u. a. mitgeteilt werden.

Die meisten untersuchten Erdöle drehen die Polarisationsebene nach rechts, einige (Java, Borneo) nach links, viele sind optisch inaktiv oder, richtiger gesagt, so schwach aktiv, daß ihr Drehungsvermögen unter der Grenze des Beobachtungsbereiches liegt und nur an höheren Destillaten zum Vorschein kommt. Der direkten Beobachtung der optischen Aktivität an Rohölen selbst kommt übrigens in den meisten Fällen ein Umstand störend entgegen — ihre Undurchsichtigkeit für das polarisierte Licht, Undurchsichtigkeit, die auch dann noch bestehen bleibt, wenn man das Rohöl z. B. mit Benzol so weit verdünnt, daß das mit ihm gefüllte Polarimeterrohr das gewöhnliche, nicht polarisierte Licht schon gut durchläßt (auf dieses von Rakusin entdeckte Phänomen werden wir noch weiter zurückkommen).

Keine Schwierigkeiten bietet dagegen die Untersuchung der optischen Aktivität der Erdöldestillate. Die niederen, hellen können direkt, die höheren, dunkel gefärbten — nach entsprechender Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, auf ihr Drehungsvermögen untersucht werden. Es ergab sich dabei die interessante Regelmäßigkeit, daß das Drehungsvermögen bei allen bisher untersuchten Fällen in den niederen Fraktionen Null oder nur sehr

---

[1]) S. besonders Rakusin, Polarisation der Erdöle.

[2]) Es ist übrigens nicht ganz sicher, ob das von Biot unter dem Namen „le naphte" untersuchte Produkt wirklich ein Erdölderivat war.

[3]) Das Verdienst, die vergessene Beobachtung Biots ans Tageslicht gebracht und die Bedeutung der optischen Aktivität für die Frage der Erdölbildung erkannt zu haben, gehört Walden.

schwach ist, mit der Siedetemperatur der Destillate allmählig steigt, bei höheren Fraktionen ganz bedeutende Werte[1]) erreichen kann, dann aber, nach Erreichung eines Maximums, wieder fällt. Das interessanteste aber ist, daß diese Maxima, obwohl ihrer Größe nach für verschiedene Erdöle sehr verschieden, dennoch in allen untersuchten Fällen in Fraktionen von ziemlich übereinstimmenden Siedetemperaturen auftreten, wie die folgende Tabelle von Engler und Albrecht[2]) zeigt:

Herkunft	Destillationsgrenzen	Druck mm	Drehung (Sachar.° b. 20 cm Rohrlänge)
Wietze, leicht	230 bis 276°	15	+ 4,8°
Wietze, schwer	265 „ 267°	13	+ 10,4°
Baku (Bibi Eybat) . . .	230,5„ 278°	12,5—13	+ 17°
Galizien (Schodnica) . . .	260 „ 285°	15	+ 22,8°
Java	282 „ 286°	17,5	+ 14,3°
Rumänien	250 „ 270°	12	+ 22°
Pennsylvanien	255 „ 297°	14	+ 1,0°

Auch Zaloziecki fand die maximale Drehung bei den von ihm untersuchten galizischen Erdölen in den Fraktionen, die bei 12 mm Druck zwischen 250°, bzw. 270° und 300° siedeten.

Auf diese Übereinstimmung sich stützend, stellte Engler den Satz auf, daß die Erdöle verschiedenster Provenienz ihre optische Aktivität denselben Substanzen verdanken. Welcher Natur können nun diese aktiven Substanzen sein?

Rakusin und Marcusson fanden, daß Naphthensäuren optisch aktiv sind, und zwar die Schmierölsäuren in stärkerem Grade als die Kerosinsäuren; dieser Umstand veranlaßte Rakusin zur Vermutung, daß das Substrat der optischen Aktivität der Erdöle möglicherweise die Naphthensäuren seien. Diese Vermutung wurde aber von Albrecht widerlegt, der fand, daß ein russisches Zylinderöl, welches eine Aktivität von + 11,2° (Sacch.) zeigte, auch nach längerer Behandlung mit Kalilauge und Rektifikation in vakuo um + 10,4° drehte; übrigens ist der Gehalt der gut raffinierten Schmieröle an Naphthenseifen so gering, daß das Drehungsvermögen dieser minimalen Mengen das optische Verhalten des Öles gar nicht beeinflussen kann.

Um weiter zu prüfen, ob die optische Aktivität nicht durch schwefelhaltige Verbindungen bedingt sei, suchte Albrecht diese durch Behandlung eines stark aktiven Destillats mit Calcium auszuscheiden: die Aktivität erwies sich nach solcher Behandlung als unverändert, obwohl der Schwefelgehalt von 0,45% auf 0,295% gefallen war.

Da schließlich das von Albrecht untersuchte aktive Destillat

---

[1]) Merkwürdigerweise sind diese Werte bei den beiden Forschern, die sich um die Erkenntnis der optischen Aktivität der Erdöle am meisten verdient haben, Engler und Rakusin, sehr verschieden angegeben: z. B. war das von Rakusin gefundene Maximum der Drehung beim Bibi-Eibater Erdöl 3,4° (Sacchar.), bei Engler dagegen 17°!

[2]) Albrecht, Dissertation; Engler, Petroleum 2, Nr. 20 bis 23.

des galizischen Erdöls stickstoffrei war[1]), so folgert der genannte Autor, daß die optische Aktivität des galizischen und somit auch anderer Erdöle auf die Anwesenheit eines oder mehrerer innerhalb enger Grenzen siedenden Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden muß. Die große Mannigfaltigkeit der chemischen Zusammensetzung der Erdöle läßt vermuten, daß diese einheitliche optisch-aktive Substanz nicht einer der Hauptreihen der Kohlenwasserstoffe angehöre[2]), sondern gewissermaßen als ständiger Begleiter der eigentlichen Erdölmasse auftrete. Am meisten Wahrscheinlichkeit scheint die Annahme Marcusson's und Engler's für sich zu haben, nach welcher die optische Aktivität der Erdöle durch Umwandlungsprodukte des Cholesterins (resp. des Phytosterins) hervorgerufen werden soll. Diese Annahme steht im engsten Zusammenhange mit der bekannten Engler'schen Theorie der Erdölbildung aus animalischen Fetten. Denn weder die reinen Glyzeride dieser Fette selbst, noch ihre Destillations- und Zersetzungsprodukte sind optisch aktiv, wohl aber das mit den meisten Fetten zusammen auftretende Cholesterin. Eine starke Stütze erhielt diese Annahme durch die von Engler veranlaßten Versuche Albrechts, welcher fand, daß das Cholesterin, obwohl selbst links drehend, bei langsamer Destillation ein stark rechtsdrehendes Destillat bildet; durch Beimischung dieses Destillates zu einem aus inaktiven Komponenten (Kaiseröl, Schmieröl usw.) hergestellten inaktiven „Rohpetroleum" wurde ein aktives künstliches „Rohpetroleum" bereitet, dessen optische Aktivität sich bei der Vakuumdestillation in ganz ähnlicher Weise auf die einzelnen Fraktionen verteilt, wie bei den natürlichen Erdölen, sich insbesondere auch in der Fraktion 240 bis 290° (bei 14 mm Hg) anreichert. Der Parallelismus zwischen dem optischen Verhalten der Erdöle und demjenigen des Cholesterindestillats geht aber noch weiter; beim raschen Destillieren des Cholesterins unter gewöhnlichem Druck kann ein schwach linksdrehendes Produkt erhalten werden, das bei der Rektifikation im Vakuum zuerst leichter siedende linksdrehende, dann inaktive, zuletzt hochsiedende, stark rechtsdrehende Destillate liefert; genau ebenso verhält sich aber auch das Erdöl von Java! Eine Stütze der Cholesterintheorie wollte man auch in einigen koloristischen Reaktionen (z. B. der von Tschugajew angegebenen: Rosa- bis Violettfärbung mit Trichloressigsäure) erblicken, die den Cholesterindestillaten und Erdölprodukten gemeinsam sind; nachdem aber Charitschkoff[3]) solche Reaktionen auch an den von ihm nach der Methode von Sabatier und Sendereus dargestellten künstlichen Erdölen nachgewiesen hat, wird man ihnen nur wenig Bedeutung zumessen können.

Neuerdings hat Koss, auf Veranlassung von Steinkopf[4]), das

[1]) Übrigens waren die von Schestakow aus russischem Kerosin isolierten Stickstoffbasen optisch inaktiv.

[2]) Es sei hier immerhin bemerkt, daß Zielinsky optisch aktive Naphthene (1.3-Dimethylpentamethylen, 1-Methyl-3-Äthylpentamethylen usw.) synthetisch dargestellt hat.

[3]) Chem. Rev. **1907**, 120.

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1911**, 697; Steinkopf, Chem.-Ztg. **1912**, 72.

Verhalten verschiedener Fraktionen zweier javanischer Erdöle gegenüber Digitonin untersucht, welches sowohl mit Cholesterin, wie auch mit dessen hydroxylhaltigen Zersetzungsproduktsn eine Fällung gibt. Da keine der untersuchten Erdölfraktionen eine Fällung mit Digitonin zeigte, schließt Koss, daß weder Cholesterin selbst, noch seine Zersetzungsprodukte die Ursache der optischen Aktivität, wenigstens bei den untersuchten javanischen Ölen, sein könnten. Es ist aber durch die Versuche von Koss die Möglichkeit noch gar nicht ausgeschlossen, daß unter anderen Versuchsbedingungen das Cholesterin auch hydroxylfreie, mit Digitonin nicht reagierende Zersetzungsprodukte ergibt.

Der Vollständigkeit halber sollen auch die Hypothesen von Zaloziecki[1]) und Neuberg[2]) kurz erwähnt werden. Der erste erblickt das Substrat der optischen Aktivität der Erdöle in Stoffen pflanzlichen Ursprunges, Harzen und Terpenen, der zweite in Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe, wie Amidovalerian- und Amidocapronsäuren. Zaloziecki gegenüber bemerkt aber Marcusson[3]) mit Recht, daß auch die mit rauchender Schwefelsäure gereinigten, also harz- und terpenfreien Destillate optisch aktiv sein können. Derselbe Grund, wie auch der verschwindend kleine Stickstoffgehalt vieler Petroleumdestillate sprechen gegen die Annahme Neubergs in ihrer Allgemeinheit. Daß aber neben einer mehr oder weniger einheitlichen, allen Erdölen gemeinsamen aktiven Substanz in verschiedenen Erdölen noch verschiedene andere lichtdrehende Verbindungen vorkommen und somit an der Gesamtaktivität teilnehmen, kann nicht bestritten werden; sind ja z. B. die Naphthensäuren aktiv, wahrscheinlich auch die Erdölharze; Reinhard und Bottez[4]) erhielten aus Sulfosäuren eines rumänischen Erdöles linksdrehende aromatische Kohlenwasserstoffe usw.

Schließlich muß bemerkt werden, daß die optische Aktivität der Erdöldestillate sehr beständig ist und z. B. durch Erhitzen auf ziemlich hohe Temperaturen nicht zerstört wird. So konnte Rakusin[5]) ein Vaselinöl direkt über dem Bunsenbrenner bis zum Beginn des Siedens erhitzen, ohne daß sich die Rotationskonstante des Öles verändert hätte; Albrecht stellte an einem galizischen Destillat fest, daß die Zerstörung der optischen Aktivität bei der Druckerhitzung erst zwischen 290 und 320° erfolgt, wobei gleichzeitig auch die Viskosität und das spezifische Gewicht des Öles abnehmen.

Das **Rakusinsche Phänomen.** Bei der Untersuchung der optischen Aktivität der Erdölderivate machte Rakusin die höchst interessante Beobachtung, daß schon wenige Tröpfchen Erdöl, in einer farblosen Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, gelöst, das Gesichtsfeld im Polarisationsapparate zu verdecken vermögen, obwohl dieselbe Lösung im gewöhnlichen Lichte ganz durchsichtig und nur schwach gelb ge-

[1]) Chem.-Ztg. **1907**, Nr. 93 und 94.
[2]) Petroleum **3**, Nr. 14 und 16.
[3]) Chem.-Ztg. **1908**, 377.
[4]) Rev. pétr. **1**, Nr. 1.
[5]) Petroleum **3**, 436.

färbt erscheint. Rakusin selbst hat diese Erscheinung mit dem sog. Tyndallschen Phänomen für identisch gehalten, das darin besteht, daß ein unpolarisierter Lichtstrahl beim Einfallen in gewisse (meist kolloidale) Flüssigkeiten teilweise diffus zerstreut und dabei polarisiert wird; beim Beobachten dieses zerstreuten Lichtes durch ein Nicolprisma tritt also, wie im Rakusinschen Versuche, eine Verdunkelung des Gesichtsfeldes ein. Wie Zsigmondy[1]) aber nachgewiesen hat, müssen die beiden Erscheinungen in ihrem Wesen dennoch verschieden sein; denn falls man den Tyndallschen Versuch mit den Rohöllösungen anstellt, so findet man, daß das darin zerstreute Licht so gut wie gar nicht polarisiert ist. Die Erklärung, die man dem Tyndallschen Phänomen gibt — nämlich, daß die Lichtwellen an den ultramikroskopischen Teilchen einer kolloidalen Lösung reflektiert werden und dabei eine Polarisation erleiden, diese Erklärung, die Rakusin auch für seine Beobachtung angenommen hat, muß also hier aufgegeben werden. Das Wesen des Rakusinschen Phänomens ist somit noch ganz dunkel. Daß es aber mit dem Gehalt der Erdöle an kohlenstoffreichen („kohligen", wie Rakusin sie nennt) Substanzen in engstem Zusammenhange steht, folgt zweifellos aus der von ihm weiter festgestellten Tatsache, daß je reicher ein Rohöl an Asphaltstoffen u. dgl. ist, um so größer der Grad der Verdünnung seiner Lösungen sein muß, damit diese das polarisierte Licht durchlassen. Auch hat Marcusson aus einem optisch undurchsichtigen Erdöl von Wietze nach Ausfällen der benzollöslichen Asphalte ein für das polarisierte Licht ganz durchlässiges Öl erhalten. Rakusin nennt den Prozentgehalt von Erdöl in der für den polarisierten Strahl eben durchlässigen Benzollösung seine Karbonisationskonstante (K) und unterscheidet drei Klassen von Erdölen: 1. optisch leeren, mit $K = 100$, d. h. solche, die bereits in unverdünntem Zustande in einer Schicht von 200 mm Länge für das polarisierte Licht durchlässig sind; zu dieser Klasse gehören die hellen Erdöle, wie sie in verschiedensten Erdteilen, aber teils in untergeordneten Mengen, vorkommen (Ssurachany bei Baku, Veleija und Montechino in Italien, einige Erdöle von Galizien, Rumänien usw.); 2. optisch undurchsichtigen, mit $K = {}^1/_{32}$ bis ${}^1/_2$; in diese Gruppe gehören die weit meisten bekannten Erdöle; 3. optisch halbdurchsichtigen, mit $K =$ 2 bis 3 und mehr, wie z. B. die Erdöle von Pennsylvanien, Anapa, Tegernsee usw. Rakusin knüpft an diese Einteilung weitere Spekulationen über den Zusammenhang zwischen der Karbonisationskonstante und dem geologischen Alter der Erdöle, über verschiedene Perioden der Erdölbildung usw. dar. Da aber diese Spekulationen einerseits mehr von geologischem, als von chemischem Interesse sind und andererseits nicht ohne wohlbegründeten Widerspruch geblieben sind, können sie hier unerörtert bleiben.

[1]) s. Rakusin, Polarimetrie der Erdöle, S. 134.

4. Thermische Eigenschaften.

Die thermischen Eigenschaften einzelner Erdöle und ihrer Derivate sind von verschiedenen Forschern untersucht worden; leider tragen die meisten betreffenden Arbeiten und Messungen mehr zufälligen Charakter; systematische, vergleichende Untersuchungen stehen uns noch nicht zur Verfügung. Es fehlen Werte für viele Erdöle und noch mehr für die einzelnen Fraktionen; wir besitzen keine Daten über das chemische Verhalten bei höheren Temperaturen usw. Dies ist um so mehr zu bedauern, als die thermischen Daten auch für die Praxis einen großen Wert haben.

Spezifische Wärme (Wärmekapazität). Die in der Literatur zerstreuten Angaben über die spezifische Wärmen verschiedener Erdöle und Erdölprodukte sind recht spärlich und z. T. einander widersprechend. Für einige Rohöle geben Mabery und Goldstein[1]) folgende Zahlen an:

Provenienz	Spez. Gewicht	Spez. Wärme
Pennsylvanien	0,810	0,500
Japan	0,862	0,453
Rußland	0,808	0,435
Kalifornien	0,960	0,398

Der hier zutage kommende Parallelismus zwischen spezifischen Wärmen und spezifischen Gewichten ist allerdings rein zufällig, und z. B. das von Graefe[2]) untersuchte Erdöl von Wietze mit spez. Gew. 0,888 und spez. Wärme 0,403 kann in dieser Reihe keinen Platz finden. Merkwürdig niedrige und wohl revisionsbedürftige Zahlen (0,228 bis 0,389) führt Pawlewski[3]) für verschiedene galizische Erdöle an.

Es ist auch schwer, bestimmte Regelmässigkeiten für dis spezifischen Wärmen verschiedener Fraktionen eines und desselben Erdöls festzustellen. Syniewski[4]) fand bei der Untersuchung der zweimal undestillierten Fraktionen eines galizischen Erdöls, daß ihre spezifische Wärme mit der Siedetemperatur regelmäßig abnahm; sie war 0,5671 für die zwischen 110 bis 130° siedende Fraktion und 0,4767 für die Fraktion 230° bis 250°. Eine regelmäßige Abnahme der spezifischen Wärme mit der Siedetemperatur zeigen auch die von Mabery und Goldstein untersuchten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Hexan — 0,527, Hexadekan — 0,496). Dagegen haben die Messungen Kuklins[5]) an kaukasischen Produkten für die zwischen 100 und 240° siedenden Fraktionen (spezifisches Gewicht von 0,752 bis 0,869) keine wesentlichen Unterschiede (0,458 bis 0,483), für das Maschinenöl dagegen eine be-

[1]) Proc. Amer. Acad. **1902, 37,** 359.
[2]) Petroleum **2,** 521.
[3]) Kosmos (polnisch) **1898,** 229.
[4]) Zt. f. angew. Chem. **1898,** 621.
[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1883,** 106.

deutende Zunahme (0,559) ergeben. Auch die von Graefe an Braunkohlenteerölen gefundenen Zahlen weisen vom Benzin (spez. Gew. 0,810) zum Rohöl (spez. Gew. 0,875) eine regelmäßige Zunahme (von 0,415 bis 0,453), dann aber wieder eine Abnahme der spezifischen Wärme auf.

Von großem Interesse für kalkulatorische Behandlung verschiedener, mit der Destillation der Erdöle verbundenen Fragen wäre eine Kenntnis der Veränderungen der spezifischen Wärme eines und desselben Öles in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist bekannt, daß die spezifische Wärme von Flüssigkeiten mit der Temperatur ganz allgemein und nicht unbedeutend wächst; aus den Messungen von Kuklin, die sich allerdings nur auf wenig entfernte Temperaturbereiche erstrecken (von 15 bis 20° und bis 35—40°), ergibt sich eine Zunahme von etwa 0,0010 bis 0,0016 pro 1° C. Werte von derselben Größenordnung ergeben sich auch aus dem Vergleich der spezifischen Wärmen von Oktan und Dekan nach den Messungen von Mabery und Goldstein einerseits und Louguinine[1]) andererseits:

	T^0-Intervall	Spez. Wärme	T^0-Intervall	Spez. Wärme
Oktan . . .	0 bis 50°	0,505 (M. u. G.)	20 bis 123°	0,578 (L)
Dekan . . .	0 „ 50°	0,498 (M. u. G.)	21 „ 154°	0,590 (L)

Man sieht somit, daß die Zunahme der spezifischen Wärme der Kohlenwasserstoffe mit der Temperatur eine recht bedeutende ist.

Verdampfungswärme. Unsere Kenntnisse über die Verdampfungswärmen von Erdölprodukten sind noch ärmer als die über ihre spezifische Wärmen. Von Erdölen selbst kann hier natürlich keine Rede sein; denn, mit ganz verschwindenden Ausnahmen, können sie gar nicht ohne Zersetzung und Bildung von festen Rückständen vollständig verdampft werden. Aber auch an verschiedenen Destillaten sind Messungen der Verdampfungswärme nur in sehr wenigen Fällen ausgeführt worden.

Man unterscheidet bekanntlich zweierlei Verdampfungswärmen: latente und totale. Unter der ersten versteht man diejenige Wärmemenge, die zur Überführung von 1 Kilo Flüssigkeit in Dampf derselben Temperatur erforderlich ist; diese Wärmemenge ist nicht nur von der Natur der Flüssigkeit, sondern auch von der Verdampfungstemperatur abhängig, und zwar fällt sie mit steigender Temperatur. Spricht man einfach von latenter Verdampfungswärme, so wird sie auf die Siedetemperatur unter normalem Atmosphärendruck bezogen. In homologen Reihen fällt die latente Wärme beim Übergang von niederen zu höheren Gliedern der Reihe.

Als totale Verdampfungswärme wird dagegen die Gesamtwärme bezeichnet, die zur Überführung von 1 Kilo Flüssigkeit von 0° (oder auch von Zimmertemperatur) in den Dampf von der Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit nötig ist; sie addiert sich somit aus der latenten Wärme und der zur Erwärmung der Flüssigkeit von 0° (resp. von

[1]) Landolt-Boernstein-Meyerhoffer, Tabellen.

15° oder 20°) bis zur Siedetemperatur erforderlichen zusammen. Diese totale Verdampfungswärme ist um so größer, je weiter in einer homologen Reihe wir steigen.

Jm Laboratorium der Naphthaproduktions A.-G. Gebr. Nobel in Baku sind für die latente Wärme verschiedener Fraktionen folgende Werte gefunden worden:

Spez. Gewicht	Siedetemperatur	Kal. pro 1 kg
0,640	40°	80,6
0,6982	72,8°	74,95
0,7428	92,2°	68,25
0,7615	100,7°	66,63
0,7968	155,7°	53,6
0,8129	175,5°	51,6

Bei der Bestimmung der latenten Wärme der höheren Fraktionen können, infolge von Zersetzung, die gefundenen Werte leicht zu hoch ausfallen; so fand die Physikalisch-Technische Reichsanstalt[1]) für die Fraktion 110 bis 130° eines galizischen Erdöls die latente Wärme gleich 63,5 Kal., für die Fraktion 170 bis 170°, 60 Kal., dann aber für die Fraktion 230 bis 250° wieder 62,5 Kal.

Für die totale Verdampfungswärme verschiedener Fraktionen aus Wietzer Erdöl fand die P.-T.-R. Werte von 130 bis 190 Kal. Bei der Destillation der höheren Fraktionen erfordert somit die Erwärmung von Zimmertemperatur bis zum Sieden bedeutend mehr Wärme als die Überführung der erhitzten Flüssigkeit in Dampfzustand.

Schließlich sei erinnert, daß man die latente Verdampfungswärme eines Öles annähernd nach der bekannten Formel von Trouton: $\frac{A}{T} = 22$ berechnen kann; A bedeutet hier die latente molekulare Verdampfungswärme, T die Siedetemperatur in absoluter Skala.

Wärmeausdehnung. Wie in den meisten anderen Fällen, kann auch bei den Erdölen und ihren Derivaten die allgemeine Formel für die Wärmeausdehnung:

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + \ldots)$$

mit genügender Genauigkeit in die einfachere Beziehung:

$$V_t = V_0 (1 + at)$$

abgekürzt werden. Für diesen Ausdehnungskoeffizienten a haben sich aus zahlreichen Untersuchungen verschiedener Forscher folgende Regelmäßigkeiten ableiten lassen:

1. Der Wärmeausdehnungskoeffizient eines Erdöls ist im allgemeinen um so kleiner, je größer das spezifische Gewicht des Erdöls. Dies wird z. B. durch folgende, von Engler[2]) hauptsächlich nach den Daten von H. St. Claire-Deville zusammengestellte Tabelle gut illustriert:

[1]) Syniewski, Zt. f. angew. Chem. 1898, 621.
[2]) Verh. Gewerbefl. 1887, 637.

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 50° C
Pennsylvanien	0,816	0,000840
Canada	0,828	843
Schwabweiler (Elsaß)	0,829	843
Virginien	0,841	839
Schwabweiler	0,861	858
Walachien	0,862	808
Ost-Galizien	0,870	813
Rangoon	0,875	774
Kaukasus	0,882	817
West-Galizien	0,885	775
Ohio	0,887	748
Baku	0,890	784
Oedesse (Hannover)	0,892	772
Pechelbronn	0,892	792
Walachien	0,901	748
Oberg (Hannover)	0,944	662
Wietze (Hannover)	0,955	647

2. Beim Übergang von den niedrigen zu den höher siedenden Destillaten eines und desselben Erdöls fällt der Wärmeausdehnungskoeffizient; so fand Singer[1]) für die Destillate des Campina-Erdöles (Rumänien):

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient
Leichtes Benzin	0,716	0,001251
Schweres Benzin	0,751	0,001146
Kerosin	0,8145	0,000954
Solaröl	0,873	0,000811

Für Destillate des Baku-Erdöls gibt Mendelejew[2]) folgende Werte an:

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient
Benzin	0,700 bis 0,720	0,000820
Kerosin	0,820 „ 0,830	0,000750
Spindelöl	0,895 „ 0,900	0,000640
Maschinenöl	0,905 „ 0,910	0,000620
Zylinderöl	0,910 „ 0,920	0,000600

3. Da der zweite Koeffizient b der unverkürzten Ausdehnungsgleichung für die meisten Flüssigkeiten einen positiven Wert hat, so ist in der abgekürzten Gleichung $V_t = V_0 (1 + at)$ der Koeffizient a nicht konstant, sondern steigt bei ein und demselben Erdölprodukt mit der Temperatur; z. B. fand Huchmann[3]) für ein Erdöl von Baku, von spez. Gew. 0,8737 bei 15°, für den Koeffizient a die Werte: 0,000614

[1]) Chem. Rev. 3, 265.
[2]) Vgl. Rakusin, Untersuchung des Erdöles, S. 28.
[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1886.

bei 6,8° und 0,000700 bei 75°. Wie man sieht, ist die Veränderung des Koeffizienten sehr klein und kann für die gewöhnlich in Betracht kommenden Temperaturen vernachlässigt werden.

Es sei schließlich des interessanten Einflusses erwähnt, den der Paraffingehalt auf die Wärmeausdehnung der Erdöle und ihrer Produkte ausübt. Da das Paraffin sich sowohl beim Schmelzen, wie auch beim Auflösen stark ausdehnt (nach Graefe beträgt diese Ausdehnung 11 bis 15%), und das in Rohölen oder Destillaten suspendierte Paraffin schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen schmilzt, resp. sich in Öl auflöst, so ist der Ausdehnungskoeffizient von paraffinhaltigen Ölen im Gebiete der Schmelz-, resp. der Auflösungstemperatur des Paraffins größer als bei den darauf folgenden Temperaturen; so z. B. haben Gruszkiewicz und Bartoszewicz[1]) für die Ausdehnungskoeffizienten eines paraffinreichen galizischen Erdöles (spez. Gew. 0,842822°) folgende Werte gefunden:

zwischen	0°	und	10°	0,001081 bis	0,001095
,,	10	,,	20°	0,001103 ,,	0,001105
,,	20	,,	30°	0,0009346 ,,	0,000943
,,	30	,,	40°	0,0008306 ,,	0,0008587

Wärmeleitungsfähigkeit. Über diese Eigenschaft der Erdöle und Erdölprodukte finden sich nur ein paar Angaben, die ich nach den Landoltschen Tabellen wiedergebe:

Petroleum	bei 13°	0,000355	(Graetz)
,, (Kaiseröl) . .	0—34°	0,000382	(R. Weber)
Paraffinöl	0—34°	0,000346	,,
Zylinderöl	72—90°	0,000290	

Die Zahlen geben absolute Wärmeleitungsfähigkeit an, d. h. die Zahl von Kalorien, die durch eine 1 cm dicke Schicht von 1 cm Querschnitt bei einem Temperaturgefälle von 1° C in einer Sekunde durchgehen; die absolute Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers bei 10 bis 18° ist 0,00154.

Verbrennungswärme. Die Verbrennungswärme einer chemischen Verbindung muß nach dem Energieprinzip der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Elemente mit Abzug ihrer Bildungswärme aus diesen Elementen gleich sein. Nun sind die Bildungswärmen der organischen Verbindungen, besonders der Kohlenwasserstoffe, im Vergleich zu den Verbrennungswärmen klein, und wird dieses Verhältnis mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner. Es ist daher möglich, für verschiedene Heizmaterialien, und somit auch für Erdöle und ihre Destillate, die Verbrennungswärmen oder, wie man es auch nennt, den Heizeffekt auf Grund ihrer elementaren Zusammensetzung mit einer für praktische Zwecke genügenden Genauigkeit zu berechnen. Man kann hierzu die Formel von Dulong:

[1]) Petroleum **2**, 525.

$$Q^*) = 81\ C + 290\left(\mathrm{H} - \frac{\mathrm{O}}{8}\right) + 25\ \mathrm{s} - 6\ W,$$

oder auch die von Mendelejew:

$$Q^*) = 81\ \mathrm{C} + 300\ H - 26\ (O - S)$$

gebrauchen; C bedeutet hier den Prozentgehalt von Kohlenstoff, H von Wasserstoff, O Sauerstoff, S Schwefel.

Wie man aus diesen Formeln sieht, ist der Heizeffekt eines Erdöls um so größer, je reicher es an Wasserstoff ist und je weniger Schwefel und besonders Sauerstoff es enthält; da mit größerem Wasserstoffgehalt das spez. Gewicht der Erdöle gewöhnlich kleiner wird, kann man auch sagen, daß im allgemeinen der Heizwert eines Erdöls um so größer ist, je leichter das Öl. Dieselbe Regelmässigkeit zeigt sich auch in den verschiedenen Fraktionen eines und desselben Erdöls: mit steigenden Siedepunkten und spezifischen Gewichten der Fraktionen wird ihr Heizeffekt kleiner.

Auf Grund ihrer Untersuchungen von 64 Erdölprodukten aus verschiedenen Orten von Ver. Staaten stellten Sherman und Kropf[1]) eine empirische Formel auf, die die Beziehung der Verbrennungswärme zum spezifischen Gewicht für diese Produkte sehr gut wiedergibt. In englischen Maßeinheiten[2]) lautet die Formel:

$$B.\ T.\ U. = 18{,}650 + 40\ (B\acute{e} - 10);$$

setzt man statt $B.\ T.\ U.$ — Kalorien, und statt Beaumégraden — spezifische Gewichte ein, so erhält man die Formel:

$$Q = 10360 + 5600\left(\frac{1}{d} - 1\right).$$

In den von den Autoren untersuchten 64 Erdölen und Erdölprodukten waren die Abweichungen der gemessenen Werten von den berechneten nur in 7 Fällen größer als 1% und nur in zwei größer als 2%, aber kleiner als 3%. Eine allgemeinere Bedeutung wird die Formel von Sh. und Kr. trotzdem nicht haben, denn von zwei gleich schweren Erdölen kann das eine dennoch H-reicher und O-ärmer sein als das andere, und dann wird es auch eine größere Verbrennungswärme zeigen müssen.

Die experimentell gefundenen Daten für die Verbrennungswärmen anderer Erdöle sind sehr mangelhaft. In allen Handbüchern findet man noch immer nur die veraltete Tabelle von H. St. Claire-Déville wieder, und in Ermangelung eines neueren Materials muß sie auch hier benutzt werden:

---

*) Sowohl der Heizwert dieser Formel, wie auch die weiteren Zahlenangaben beziehen sich auf die Bildung — bei der Verbrennung — von Wasser in Dampfform.

[1]) Journ. amer. chem. Soc. **1908, 30,** 1626.

[2]) B. T. U. = British Thermal Unit ist die Wärmemenge, die erforderlich ist, um ein Pfund Wasser von 50° Fahr. auf 51° Fahr. zu erwärmen.

	Spez. Gewicht	Chem. Zusammensetzung			Heizwert
		% C	H	O	
West-Virginien . .	0,8412	84,3	14,1	1,6	10223 cal
„ . .	0,873	83,5	13,3	3,2	10180 „
Pennsylvanien. . .	0,816	82,0	14,8	3,2[1])	9963[1]) „
„ . . .	0,886	84,9	13,7	1,4	10672 „
Parma	0,786	84,0	13,4	1,8	10121 „
Pechelbrona. . . .	0,892	85,7	12,0	2,3	10020 „
„ . . .	0,912	86,9	11,8	1,3	9708 „
Schwabweiler . . .	0,861	86,2	13,3	0,5	10458 „
Ost-Galizien . . .	0,870	82,2	12,1	5,7	10005 „
West-Galizien . . .	0,885	85,3	12,6	2,1 (Nu. O)	10231 „
Baku.	0,882	87,4	12,5	0,1	11700 „
„	0,884	86,3	13,6	0,1	11460 „
„	0,938	86,6	12,3	1,1	10800 „
Java	0,923	87,1	12,0	0,9	10831 „

Zu neuerer Zeit ist eine größere Zahl von Heizwertmessungen nur von Sherman und Kropf (l. c.) an verschiedenen amerikanischen Erdölen ausgeführt worden und folgende Resultate erhalten:

	Spez. Gewicht	Heizwert
Pennsylvanien	0,8059	11143 cal
„	0,8324	10990 „
Ohio	0,8048	11149 „
„	0,8418	10950 „
West-Virginien.	0,8237	10981 „
„	0,8261	11123 „
Texas	0,8914	10690 „
„	0,9137	10571 „
„	0,9153	10692 „
„	0,9155	10560 „
„	0,9336	10600 „
Californien	0,9158	10318 „
„	0,9179	10433 „
„	0,9182	10547 „
„	0,9644	10327 „

Aus diesen Tabellen wäre zu schließen, daß der größte Heizwert den Erdölen von Baku zukommt, dann folgen die Rohöle von Pennsylvanien, Ohio und West-Virginien.

Um das Sinken des Heizwertes beim Übergang zu den höher siedenden Fraktionen eines und desselben Erdöles zu illustrieren, seien

[1]) Diese Zahlen sind für das pennsylvanische Erdöl so sehr anormal — der Sauerstoffgehalt viel zu hoch, der Brennwert viel zu klein — daß man eine Erklärung hierfür nur darin finden kann, daß Déville in diesem Falle kein pennsylvanisches, sondern irgendein anderes Öl in Händen hatte.

schließlich die Messungen Sokolows[1]) an den Destillaten des Baku-Erdöles wiedergegeben:

Benzin	11230	cal
Kerosin	11059	„
Pyronaphth.	10972	„
Solaröl	10914	„
Spindelöl	10893	„
Maschinenöl	10889	„
Zylinderöl	10883	„
Masut	10843	„

Verdampfen und Sieden. Die komplizierte Zusammensetzung der Erdöle und Erdölprodukte hat zur Folge, daß man hier vom strengen Gebrauch des Begriffes „Siedepunkt" absehen muß und die Temperatur des Siedebeginns nur annähernd und konventionell angeben kann; nach dem Vorschlage der Internationalen Kommission für Vereinheitlichung der Untersuchung von Petroleum soll als Siedebeginn derjenige Punkt gelten, bei dem der erste Tropfen vom Ende des Wasserkühlers abfällt; die Destillation muß dabei in einem genau dimensionierten Apparat und unter streng festgelegten Bedingungen vorgenommen werden.

Die Temperatur des Siedebeginns eines Erdöls wird natürlich um so niedriger liegen, je reicher es an an und für sich leicht siedenden Stoffen ist, und da solche Stoffe meist auch spezifisch leichter als die ihnen homologen schwer siedenden sind, so fangen im allgemeinen die spezifisch leichten Erdöle eines und desselben Gebiets bei niedrigeren Temperaturen als die schweren zu sieden an. Zieht man aber Erdöle verschiedener Gebiete zum Vergleich, so tritt eine solche Abhängigkeit nur beim großen Abstand von spezifischen Gewichten hervor; denn wie wir oben gesehen haben, sind z. B. die Kohlenwasserstoffe der Naphthengruppe bedeutend schwerer als die gleich hochsiedenden Grenzkohlenwasserstoffe; oder, vice versa: Naphthene sieden bei niedrigerer Temperatur als Grenzkohlenwasserstoffe vom gleichen spezifischen Gewicht; ein naphthenreiches Erdöl wird also im allgemeinen einen niedrigeren Siedebeginn zeigen als ein gleich schweres Erdöl des paraffinischen Typus. Der Parallelismus zwischen spezifischen Gewichten und Temperaturen des Siedebeginns wird sehr oft auch durch verschiedenen Grad der Verwitterung der Erdöle gestört, denn ein Verlust durch Verdampfung von wenigen Prozenten leichtflüchtiger Bestandteile kann den Siedebeginn stark erhöhen, ohne sich auch am spezifischen Gewicht bedeutend zu äußern. Im allgemeinen läßt es sich daher nur sagen, daß Erdöle mit spezifischem Gewicht unter 0,900 bei Temperaturen unter 100° (meist zwischen 50 und 100°), Erdöle schwerer als 0,900 über 100° zu sieden beginnen, wobei aber auch diese sehr weit gefaßte Regel auf Ausnahmen stößt.

[1]) Zapiski russ. Techn. Ges. **1904**, 550.

Im engen Zusammenhang mit Siedebeginn stehen sog. Flammpunkte und Entzündungspunkte. Unter Flammpunkt versteht man diejenige Temperatur, bei der ein Öl so intensiv verdampft, daß seine Dämpfe in einem nach Vereinbarung dimensionierten, offenen oder geschlossenen und in bestimmten Zeitintervallen gelüfteten Gefäß ein explosives Gemisch mit der Luft bilden und daher beim Annähern einer kleinen Flamme verpuffen. Der Entzündungspunkt stellt diejenige Temperatur vor, bei der die Intensität der Verdampfung so stark ist, daß auch das Öl selbst beim Annähern einer Flamme zu brennen anfängt. Die Flammpunkte der Erdöle liegen gewöhnlich 40 bis 50° unterhalb den Temperaturen des Siedebeginns, die Entzündungstemperaturen sind meist etwa 20° höher als die Flammpunkte. Es können aber auch viel größere Unterschiede vorkommen, nämlich in den Fällen, wo der Gehalt an leicht flüchtigen Bestandteilen sehr klein ist; denn schon äußerst kleine Mengen flüchtiger Stoffe, die zum Auftreten einer Destillation nicht ausreichen, können zur Bildung von explosiven Dampfgemischen genügen. So z. B. wurde von Schwarz[1]) gefunden, daß der Flammpunkt eines Zylinderöls durch Zusatz von nur $^1/_{60}$% Benzin (Siedepunkt 100 bis 140°) von 277 bis 278° (nach Martens-Pensky) auf 254 bis 264°, nach Zusatz von $^1/_{10}$% Benzin sogar auf 182° gefallen war. Was für unerwartete Werte die Flamm- und Entzündungspunkte der Erdöle manchmal aufweisen, zeigen z. B. die von Langobardi[2]) untersuchten argentinischen Rohöle: ein sehr schweres (0,9570) und dickes (Viskosität bei 35° nicht bestimmbar) Öl entflammte bei 40° und fing bei 80° zu brennen an, während ein viel leichteres (0,9088) und dünnflüssigeres (Engler 35° = 9,6) einen Flammpunkt von 85° und Entzündungspunkt gar von 160° hatte. Der überwiegende Einfluß der leichter siedenden Bestandteile eines Öles auf seine Entflammung äußerst sich auch darin, daß der Flammpunkt eines Gemisches zweier Öle stets niedriger ist, als es sich nach der einfachen Mischungsregel aus den Flammpunkten der beiden Öle berechnen läßt, und zwar sind die Abweichungen beim Zusatz kleiner Mengen eines leichter entflammbaren Öls zu einem schweren bedeutend größer als im umgekehrten Falle[3]).

Die Verdampfung von Erdölen bei gewöhnlicher Temperatur ist ein Faktor, mit dem die Praxis sehr zu rechnen hat; selbst die schwereren, an niedrigsiedenden Bestandteilen armen Rohöle können unter Umständen — bei großen freiliegenden Oberflächen und starken Winden, im warmen Klima usw. — ziemlich stark verdunsten oder, wie man es auch nennt, verwittern. Da natürlich bei solchem Verwittern die leichter siedenden Bestandteile sich verflüchtigen, so hat dieses ein Anwachsen des Siedebeginns, resp. des Flammpunkts zur Folge; bei Versuchen mit Baku-Kerosin, sowohl im Glaskolben, wie auch in einem

[1]) Mitt. Materialprüf. **1909**, 19.
[2]) Chem.-Ztg. **1910**, 1150.
[3]) Sherman, Gray und Hammerschlag, Journ. ind. eng. Chem. **1909**, 12.

großen Reservoir, fand Majstrowic[1]), daß der Flammpunkt bei einer Verdunstung von je ca. 0,113% um 0,5° zunahm.

Einen sehr interessanten und lehrreichen Fall der Verdunstung im scheinbar geschlossenen Raume beschrieb Nawratil[2]). Ein galizisches Rohöl vom spez. Gewicht 0,800, enthaltend 9,3% bis 100° siedenden Benzins zeigte nach Versand in einem eichenen Faß das spez. Gewicht 0,853 und enthielt nur noch 0,5% bis 100° siedende Anteile; bei demselben Öl war das spezifische Gewicht nach zweistundenlangem Stehen in einem weiten offenen Bottich von 0,800 auf 0,815 gestiegen. Interessant ist auch der folgende von Mabery[3]) beschriebene Versuch: ein pennsylvanisches Rohöl vom spez. Gewicht 0,815, das bei der Destillation bis 300° 42% Rückstand ergab, wurde in einer flachen Schale einen Monat lang einem starken Luftzug ausgesetzt; das spezifische Gewicht war auf 0,862 gestiegen, und der Rückstand betrug nur 33,33%, war also kleiner als nach einer bis 300° getriebenen Destillation!

Für die praktischen Verhältnisse interessant sind schließlich folgende Versuche von Panieff[4]), wobei die Änderungen der spezifischen Gewichte und der Flammpunkte an 2 Erdölen, und zwar das eine im offenen, das andere im gedeckten Erdreservoir, gemessen wurden:

t° der Luft	Spez. Gewicht	Flammpunkt	Dauer der Aufbewahrung
	Aufbewahrung im offenen Erdreservoir		
20°	0,8769	32°	—
20°	0,8869	49°	4 Tage
21°	0,9013	83°	8 „
	Aufbewahrung im geschlossenen Erdreservoir		
20°	0,8639	13°	—
22°	0,8820	40°	4 Tage
22°	0,8965	70°	8 „

Leider sind weder die Tiefen der Reservoire angegeben, noch, ob die Ölproben aus verschiedenen Schichten oder nur von der Oberfläche aus entnommen wurden. Jedenfalls ersieht man aus dem Mitgeteilten, wie wichtig die Verdunstung sowohl für die Praxis, wie auch für die wissenschaftliche Untersuchung der Erdöle werden kann; dies um so mehr, als bei der Verdunstung stets auch die bereits besprochenen Oxydationserscheinungen mitspielen.

Erstarrung. Die Temperatur der Erstarrung (sog. Cold-Test) hat eine große Bedeutung sowohl für die Erdöle selbst (ein leicht erstarrendes Rohöl kann in der Kälte nicht gepumpt werden), wie auch für die meisten Erdölprodukte. In den meisten Fällen steht die Erstarrungstemperatur des Erdöls und seiner Destillate in engstem Zusammenhange mit dem Paraffingehalt des Rohöls; paraffinreiche Erd-

[1]) Chem.-Ztg. **29**, 1282.
[2]) Dingl. Journ. **246**, 423.
[3]) Amer. chem. Journ. **1905**, 276.
[4]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1898**, 56.

öle können schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salbenartigen Massen erstarren und ergeben auch Destillate mit schlechtem Cold-Test. Die Kältebeständigkeit — besonders die der Schmierölfraktionen — scheint aber auch von anderen, noch nicht genauer bekannten Faktoren abhängen zu können. So z. B. werden aus dem Bibi-Eybater Rohöl, das 0,75 bis 1% Paraffin enthält, Schmieröle mit ganz bedeutend niedrigerem Cold-Test erhalten, als aus dem Balachanyschen, dessen Paraffingehalt nur 0,5 bis 0,6% beträgt.

Die folgende kleine Tabelle zeigt die Erstarrungstemperaturen einiger Produkte aus Balachanyschem Erdöl:

Benzin	bei	—80° ganz flüssig.
Kerosin 0,825 . .	„	—80° etwas dick, aber noch flüssig.
Pyronaphth 0,860.	„	—80° erstarrt
Solaröl 0,88 . . .	„	—64° „
Spindelöl 0,90 . .	„	—35° „
Maschinenöl . . .	„	—13 bis —10 erstarrt.
Zylinderöl	„	+1 bis +4 erstarrt.

5. Innere Beschaffenheit.

Wie wir gesehen haben, bestehen die meisten Erdöle wesentlich aus Kohlenwasserstoffen, denen aber stets verschiedene andere Körper beigemengt sind. Die wichtigste Stelle unter diesen, nicht zu Kohlenwasserstoffen gehörenden Bestandteilen der Erdöle nehmen sog. asphaltartige und harzige Körper ein. Ihre chemische Natur ist bereits besprochen worden; hier will ich nur einiges über den physikalischen Zustand, in dem sich diese Stoffe in den Erdölen befinden könnten, sagen.

Von verschiedenen Seiten ist die Meinung ausgesprochen worden, daß man es hier mit kolloidalen Lösungen zu tun hätte. Nun ist der Begriff der kolloidalen Lösung durch die Forschungen des letzten Jahrzehnts etwas wankend und verschwommen geworden, da, wie Wo. Ostwald hervorhebt, „stetige Übergänge einerseits zwischen kolloiden und krystalloiden Systemen, andererseits zwischen kolloiden und grob heterogenen Systemen, wie z. B. Suspensionen, existieren". Man ist daher wohl gezwungen, auf die Schärfe der Definition zu verzichten. Will man aber, von den Übergangsfällen absehend, sich nur an typisch kolloidale Lösungen halten, so wird man wohl folgende zwei Eigenschaften, als für solche Lösungen am meisten charakteristisch, hervorheben können: ultramikroskopische Inhomogenität und eine, sich selbst bei gleichbleibender Konzentration betätigende Fähigkeit zu Zustandsänderungen (Koagulation, Ausflockung u. dgl.). Sollten also Erdöle als kolloidale Lösungen von Asphalt- und Harzstoffen aufgefaßt werden, so müssen in ihnen diese beiden Eigenschaften nachgewiesen werden können.

In beiden Richtungen ist bisher leider noch sehr wenig getan

worden. Auf Rakusins Veranlassung hin hat Zsygmondi[1]) einige Erdöle und ein Bakuer Ölgoudron (d. h. einen Destillationsrückstand nach dem Abtreiben der Schmierölfraktionen) ultramikroskopisch untersucht und darin allerdings ultramikroskopische Teilchen (sog. Submikronen) gefunden; die Zahl derselben war aber, selbst in den Lösungen des Ölgoudrons, sehr gering und unwesentlich im Vergleich zur außerordentlich kräftigen Fluoreszenz der Lösungen. Ebenso konnte Holde[2]) in rötlichgelben Maschinenmineralölen, sowie in Benzollösungen von dunklen Eisenbahnölen nur Fluoreszenzlichtkegel beobachten, einzelne ultramikroskopische Teilchen waren aber darin nicht zu unterscheiden. Ähnliche negative Resultate erhielt, wie wir oben gesehen haben, Zsygmondi, als er verschiedene Erdöle der Prüfung mit dem Lichtkegel und Nicolprisma nach Tyndall unterzog.

Gehen wir zur zweiten charakteristischen Eigenschaft der Kolloidlösungen — der Fähigkeit der Zustandsänderung — über, so finden wir ebensowenig positive Beweise zur Beantwortung der Frage über die innere Beschaffenheit der Erdöle. Als Ausflockung der kolloidal gelösten Asphaltstoffe betrachtet Schulz die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei der Raffination; wir werden aber später sehen, wie wenig begründet diese Ansicht ist. Holde (l. c.) beobachtete, daß beim genügend großen Alkoholzusatz zu Benzollösungen von dunklen asphalthaltigen Mineralölen, in der makroskopisch noch völlig klar durchsichtigen Flüssigkeit unter Ultramikroskop Submikronen erscheinen; da in der ursprünglichen Benzollösung im Ultramikroskop keine einzelnen Teilchen zu sehen waren, so muß durch Zusatz von Alkohol eine Zusammenballung der Asphaltmoleküle zu größeren Komplexen stattgefunden haben. Diese Beobachtung beweist aber natürlich nicht die kolloide Natur der ursprünglichen Erdöllösung, sondern eben nur, daß die mit Alkohol versetzte Lösung kolloidal geworden ist.

Beim Zusatz größerer Mengen Amylalkohol, Petroläther u. dgl. zu Erdölen werden Asphalt- und Harzstoffe im festen oder halbfesten Zustande ausgefällt; da diese Stoffe in Benzin schwer oder ganz unlöslich sind, so betrachtet man oft diesen Prozeß als eine irreversible Fällung, was die kolloide Natur der Asphalterdöllösung beweisen soll. Demgegenüber ist zu bemerken, daß erstens aus der Nichtlöslichkeit der gefällten Asphalte in Benzin noch nicht geschlossen werden darf, daß sie sich auch im Muttererdöl nicht wieder auflösen würden, was meines Wissens bisher noch nicht untersucht worden ist; dann aber sind die zur Fällung nötigen Mengen Alkohol u. dgl. so groß, daß von einer typischen Koagulation oder Ausflockung, als Gegensatz zu einer auch bei nichtkolloiden Stoffen möglichen Fällung, schwerlich die Rede sein kann. Anders wäre es, wenn man die Erdölasphaltstoffe auch mit kleinen Mengen z. B. Schwermetallsalze zur Ausflockung bringen

[1]) Rakusin, Polarimetrie der Erdöle, S. 125.
[2]) Kolliodzeitschr. 1908, 274.

könnte. Day[1]) behauptet allerdings, mittels verschiedener Elektrolyte Ausflockungen von kolloidal gelösten Asphaltstoffen aus Erdölen bewirkt zu haben; diese Behauptung ist aber ganz flüchtig, ohne jeden weiteren Beleg gemacht worden und bedarf einer näheren Bestätigung. Bei der Behandlung eines Rohöls aus Balachany mit einer ätherischen Lösung von Sublimat konnte ich keine Spur einer Fällung von Asphaltstoffen nachweisen.

Als Stützen der Annahme von der kolloidalen Natur und der Inhomogenität der Erdöle führt Rakusin seine Versuche über das Zentrifugieren[2]) und Filtration[3]) der Erdöle an. Ein, wie Rakusin es nennt, hochkarbonisiertes Rohöl aus Grosny wies nach zweistündigem Zentrifugieren (ca. 3000 Touren pro Min.) folgende Änderungen der Eigenschaften auf:

	vor dem Zentrifugieren	nach dem Zentrifugieren
Färbung	kaffeebraun	
Dichroismus	deutlich	
Spez. Gewicht	0,8791	0,8768
Karbonisationskonstante	$^3/_{32}$%	$^1/_8$%

Noch bedeutender waren die Eigenschaftsänderungen eines Rohöls aus Ramany nach der Filtration durch sog. Chamberlandsche Kerze:

	vor der Filtration	nach der Filtration
Färbung	braungrün	
Dichroismus	stark	deutlich
Spez. Gewicht	0,8575	0,8404
Karbonisationskonstante	$1^7/_8$%	$2^1/_2$%

Diese an und für sich interessanten Versuche können aber für die Beantwortung der Frage, ob Erdöle kolloidale Lösungen seien, kaum ein großes Gewicht haben. Denn einerseits, was das Zentrifugieren betrifft, so war es Lobry de Bruyn und van Calcar schon vor Rakusin gelungen, durch Anwendung von Zentrifugalkraft in verschiedenen echten Salzlösungen bedeutende Konzentrationsänderungen hervorzurufen und bei einer gesättigten Glaubersalzlösung einen beträchtlichen Teil des Salzes sogar zur Kristallisation zu bringen. Andererseits ist es durch nichts erwiesen, daß wir es im zweiten Versuche Rakusins mit Filtrationswirkung und nicht viel eher mit der später zu besprechenden Adsorption zu tun haben; ist aber das letztere der Fall, so weiß man, daß auch nichtkolloid gelöste Stoffe sehr leicht adsorbiert werden können. Es ist aber sehr wenig wahrscheinlich, daß die unter Mikroskop ganz unsichtbaren Asphaltteilchen der Erdöle durch die Poren der Chamberlandschen Kerze rein mechanisch zurückgehalten werden. Es wäre sehr interessant, die Filtration der Erdöle mittels sog. Ultrafilter, unter Berücksichtigung der Adsorptionserscheinungen, näher zu untersuchen.

[1]) Journ. ind. eng. Chem. **1909**, 449.
[2]) l. c. S. 176.
[3]) l. c. S. 174.

Nach allem Gesagten wird man zugeben müssen, daß wir bisher so gut wie gar kein experimentelles Material zur Beantwortung der Frage über die innere Beschaffenheit der Erdöle als kolloider oder nichtkolloider Lösungen besitzen. Sieht man sich aber die aus den Erdölen ausgeschiedenen festen und halbfesten Asphalt- und Harzstoffe näher an, wie sie ausgesprochen amorph sind, wie sie, mit kleinen Mengen Mineralöl zusammengemischt, diese in sich ganz homogen aufnehmen und dabei allmählich erweichen usw., so wird man nicht zögern, diese Asphaltstoffe für kolloid zu erklären. Der scheinbare Widerspruch läßt sich hier aufhellen, wenn wir uns auf den besonders von v. Weimarn entwickelten Standpunkt stellen, daß man nicht kolloide und nichtkolloide Stoffe, sondern kolloide und nichtkolloide Zustände zu unterscheiden hat, und daß die allgemein als kolloid bezeichneten Stoffe sich von den kristalloiden nur durch die Leichtigkeit des Überganges in den kolloidalen Zustand unterscheiden. Ob aber ein Stoff kolloide oder nichtkolloide Lösungen bildet, hängt von verschiedenen Umständen, u. a. auch von der Konzentration der Lösung, sowie von der Natur des Lösungsmittels ab; im allgemeinen ist mit steigender Verdünnung eine Zunahme des sog. Dispersitätsgrades, d. h. ein Übergang vom kolloiden in den molekulardispersen Zustand zu erwarten. Wenn man bisher im Ultramikroskop keine optische Inhomogenität in Erdölen und Erdöldestillaten feststellen konnte, so liegt dies möglicherweise daran, daß man nicht Erdöle selbst, sondern ihre Lösungen untersuchte; eine direkte Beobachtung von Rohölen, besonders der asphaltreichen, kann aber ganz andere Bilder zeigen. Und noch wahrscheinlicher ist es, daß bei der Destillation der Erdöle die ursrpünglich molekulardispersen Asphaltstoffe in dem Maße, als sie sich in dem Rückstande anreichern, zu größeren Molekülkomplexen zusammentreten und kolloidale Lösungen bilden. Ein Übergang aus nichtkolloidem in kolloiden Zustand ist auch durch Zusatz von kleinen Mengen solcher Mittel möglich, die in größeren Mengen eine Fällung der Asphaltstoffe hervorrufen; ein solches Beispiel für eine Benzollösung haben wir im Versuche Holdes angetroffen; auf derselben Erscheinung des Überganges aus nichtkolloidem in kolloiden Zustand ist auch ein interessantes Verfahren von Diamand[1]) basiert, der fand, daß man zur Ausscheidung von Asphaltstoffen aus Mineralölen mit viel geringeren Mengen Amylalkohol oder Benzin, als sonst dazu nötig ist, auskommt, falls man das Öl gleichzeitig zentrifugiert.

Interessante Erscheinungen, die nur durch Veränderungen der inneren Struktur erklärt werden können, lassen sich beim Erstarren von vielen Mineralölen beobachten. Wenn man nämlich ein Öl einmal so wie es ist, ohne jede Vorbehandlung, das anderemal nach vorhergehender Erwärmung auf 50° sich abkühlen läßt, so findet man, daß es im zweiten Falle schon bei bedeutend höheren Temperaturen als im ersten erstarrt, und zwar bleibt der Einfluß der Vorerwärmung

[1]) D. R. P. 176468.

ziemlich lange Zeit erhalten. So z. B. fand Holde[1]) für ein russisches mittelschweres Maschinenöl (spez. Gewicht 0,904; E_{50} — 5,5) folgendes:

Aufstieg im 6 mm U-Rohr bei 50 mm Wasserdruck					Konsistenz im 15 mm Reagenzglas		
unerhitztes Öl:					unerhitztes Öl:		
1°	—15°	—12°	—10°	—7°	—15°	—12°	—10°
mm	10—13	20	25	27	fließend	fließend	fließend
auf 30° erhitzt unverändert							
auf 50° erhitzt und dann 1 Tag bei Zimmerwärme gestanden:							
1°	—15°	—12°	—10°	—7°	—15°	—12°	—10°
mm	0	4	10	20	sämtlich nicht fließend		

Andererseits weiß man, daß, falls man ein Öl beim Abkühlen bewegt, es bei wesentlich niedrigerer Temperatur als in Ruhe erstarrt. Man erklärt dies dadurch, daß die Bewegung des Öles die bei der Abkühlung sich bildenden mikroskopisch feinen netzartigen Ausscheidungen von Paraffin oder Asphaltstoffen zerstört, diese Ausscheidungen aber der Ölmasse einen gewissen Halt geben und dadurch das Erstarren erleichtern. Analog zu dieser Erklärung könnte man sich vielleicht auch den Einfluß der Vorerwärmung deuten; die Paraffin- oder Asphaltteilchen könnten eventuell durch Erwärmung in einen stärker dispersen Zustand übergeführt werden, wodurch dann beim Abkühlen ein feineres und dichteres Netzwerk als im unvorbehandelten Öle sich bilden könnte.

6. Löslichkeit und Lösungsvermögen.

Sowohl Erdöle selbst, wie auch ihre Destillate und Rückstände sind in Wasser nur sehr wenig löslich; immerhin werden diesem durch Schütteln mit Erdölprodukten der eigenartige Naphthageruch und Geschmack erteilt, und mit Permanganat läßt sich dann im Wasser die Anwesenheit von gelöster organischer Substanz nachweisen[2]). In Äthylalkohol, selbst absolutem, lösen sich Erdöle nicht vollständig, sondern geben nur ihre leichteren Bestandteile ab. Viel besser als in Äthyl-, lösen sich Erdöle in Amylalkohol auf, worin — bei genügender Menge — nur die Asphaltstoffe ungelöst bleiben. Mit Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. dgl. sind die meisten Erdöle und alle ihre Destillate in jedem Verhältnis mischbar.

Gegen Lösungsmittel, in denen ihre Löslichkeit beschränkt ist, verhalten sich verschiedene Erdöle verschieden; im allgemeinen sind die

[1]) Untersuchung der Mineralöle **1909**, 126.

[2]) Die niederen Erdölfraktionen scheinen übrigens in Wasser nicht ganz so schwer löslich zu sein: für Ligroin vom spez. Gewicht 0,6646 fand Herz (Berichte **1898**, 2669) eine Löslichkeit von 0,227 g in 100 g Wasser.

an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen (wie z. B. die rumänischen) bedeutend leichter löslich als die aus Grenzkohlenwasserstoffen bestehenden, wie das pennsylvanische; die naphthenreichen Erdöle des Baku-Typus scheinen in der Mitte zu stehen. Andererseits ist die Löslichkeit der niederen Fraktionen stets größer als die der höheren, und der Unterschied in der Löslichkeit verschiedener Erdöle wird beim Übergang zu höheren Destillaten immer größer. Alle diese Verhältnisse lassen sich z. B. durch folgende von Chercheffsky[1]) für gleich schwere Fraktionen verschiedener Erdöle zusammengestellte Tabelle gut illustrieren.

Herkunft des Erdöles	Spez. Gewicht der Fraktion	Siedetemperatur (d. h. Siedebeginn) °C	Löslichkeitsindex nach Riche und Halphen[2])	Kritische Lösungstemperatur in Äthylalkohol[3]) °C	Trübungstemperat. in Essigsäureanhydrid[4]) °C
Amerikanisches	0,780	191	93	50	78,5
(wohl penn-	0,800	227	117	68,5	91
sylvanisches)	0,820	266	154	87	104,5
Russisches	0,780	158,5	75	36	66
	0,800	182	85	47,5	72
	0,820	219,5	92	60	79,5
Rumänisches	0,780	153	73	Bei gew. T^0 klar	53
	0,800	179	79,5	30	57
	0,820	207,5	90,5	42	63,5
Galizisches	0,780	166	74	31	60
	0,800	202	94	53	75,5
	0,820	242	125,5	72,5	89,5

Auf Grund der Löslichkeit einzelner Fraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich daher oft die Charaktersierung eines Erdöls und Feststellung seines Ursprungs, sowie die Unterscheidung von Braun- und Steinkohlenteerölen u. dgl. ausführen[5]).

Das Lösungsvermögen der Erdöle und Erdölprodukte für andere Flüssigkeiten ist, wie auch von vornherein zu erwarten, um so kleiner, je weniger die Öle ihrerseits in den betreffenden Flüssigkeiten sich lösen lassen. Immerhin ist selbst Wasser in Mineralölen nicht ganz unlöslich; und ist die Löslichkeit von Wasser in Erdölprodukten nur sehr gering

---

[1]) Journ. Pétr. **1910**, 210.

[2]) Zahl der Kubikzentimeter eines Gemisches gleicher Volumina von Chloroform und Äthylalkohol (93°), die zur Auflösung von 100 ccm Destillat nötig sind.

[3]) Temperatur, bei der ein Gemisch gleicher Volumina von Destillat und 96,5-grädigem Äthylalkohol, nachdem es durch Erhitzen im verschmolzenen Rohr klar gemacht wurde, sich beim Abkühlen wieder trübt.

[4]) Temperatur, bei der ein bis zum Klarwerden in offenem Rohr erhitztes Gemisch gleicher Volumina von Destillat und Essigsäureanhydrid sich beim Abkühlen wieder trübt.

[5]) Über die Löslichkeit von Erdölprodukten in Methylsulfat s. Valenta, Chem.-Ztg. **1906**, 571 und Graefe, Chem. Rev. **1907**, 112.

(nach Groschuff[1]) ca. 0,005% im Leuchtöl und ca. 0,003% im Paraffinöl), so kann sie doch in einigen Spezialfällen, nämlich für sog. Transformatorenöle, praktisch von großer Bedeutung sein, da schon Spuren von Feuchtigkeit genügen, um die sog. Durchschlagsfestigkeit eines Öles gegen elektrische Spannungen ganz bedeutend herabzudrücken. Mit der Temperatur nimmt diese Löslichkeit zu, so daß ein Öl, das im warmen Zustande ganz durchsichtig und blank aussieht, sich beim Abkühlen durch Ausscheidung von Wasser trüben kann[2]). Trotz ihres geringen Lösungsvermögens für Wasser sind Mineralöle, besonders im warmen Zustande, sehr hygroskopisch; ein warmes, gut entwässertes Öl wird beim Stehenlassen an feuchter Luft beim Abkühlen fast immer trübe; es nimmt nämlich aus der Luft etwas Feuchtigkeit auf und scheidet sie beim Abkühlen wieder aus. Es ist wahrscheinlich, daß das Lösungsvermögen der Öle für Wasser und ihre Hygroskopizität mit dem Gehalt an unausgewaschen gebliebenen Seifen steigt.

Ganz bedeutend ist das Lösungsvermögen der Erdöle und ihrer Derivate für manche Gase, in erster Linie natürlich für gasförmige Kohlenwasserstoffe. Frisches Erdöl, so wie es aus der Erdtiefe kommt, enthält fast immer Gase in sich gelöst, und mit sog. Erdölfontänen strömen gewöhnlich auch gewaltige Mengen Gas mit. Aus 1 Liter leichten Erdöles von Tegernsee hat z. B. Kraemer[3]) durch längeres Kochen am Rückflußkühler ca. 5 Liter Gase der Methanreihe ausgeschieden. Aus pennsylvanischen Erdölen hat Ronald[4]) ziemlich bedeutende Mengen Äthan, Propan und Butan gewonnen. Markownikow und Ogloblin[5]) haben das Lösungsvermögen von verschiedenen Destillaten des kaukasischen Erdöles für das gasförmige Isobutylen untersucht und gefunden, daß sowohl Kerosin, wie auch höher siedende Fraktionen (z. B. Maschinenöl vom spez. Gewicht 0,906) ungefähr das 220fache ihres Volumens von diesem Gas bei gewöhnlicher Temperatur absorbieren. Die Ausscheidung des gelösten Gases durch Erwärmung geschieht zuerst ganz leicht, wird aber zum Schluß stark verlangsamt, und die letzten Reste Butylen in den Versuchen von Markownikow und Ogloblin konnten erst durch Erhitzen des Öles bis 280° verjagt werden. Niedrigere Kohlenwasserstoffe als Butylen lassen sich natürlich in Erdölen in kleinerem Umfange lösen[6]) und mit größerer Leichtigkeit durch Erwärmen wieder austreiben.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **1911**, 348.

[2]) Die Trübung beim Abkühlen eines Mineralöls kann auch durch Ausscheidung von Paraffin oder unausgewaschenen Seifen stammen; Wasser scheidet sich aber in mikroskopischen runden Tröpfchen, Paraffin und Seifen in Flocken aus.

[3]) Gewerbefl. **1885**, 288.

[4]) Journ. chem. Soc. [2] **3**, 58.

[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1883**.

[6]) Russisches Kerosin löst in sich bei 10° C nur 0,144 Vol. CH_4 und 0,164 Vol. C_2H_4, bei 20° 0,131 Vol. CH_4, resp. 0,142 Vol. C_2H_4 auf; merkwürdigerweise erweist sich somit die Löslichkeit von Äthylen im Kerosin kleiner als im Wasser, da dieses bei 20° 0,149 Vol. C_2H_4 in sich aufnehmen kann (Gniewosz und Walfisz).

Das Erdöl hat eine gewisse Lösungsfähigkeit auch für anorganische Gase. Quantitative Bestimmungen darüber für russisches Kerosin haben Gniewosz und Walfisz[1]) ausgeführt und folgende Werte gefunden:

Absorptionskoeffizient bei	20°	10°	Wasser bei 20°
H	0,0582	0,0652	0,0193
N	0,117	0,135	0,0140
O	0,202	0,229	0,0284
N_2O	2,11	2,49	0,670
CO_2	1,17	1,31	0,901
CO	0,123	0,134	0,0231

Ganz merkwürdig ist der Umstand, daß alle diese Gase, selbst Kohlensäure, im Kerosin leichter — und zum Teil sogar um ein Vielfaches leichter — löslich sind als im Wasser[2]); da es sich hier um gereinigtes, d. h. von ungesättigten Verbindungen weitgehend befreites Kerosin handelt, so ist die Bildung von Additionsverbindungen mit den Gasen ausgeschlossen, und man hat es wohl mit einfacher Absorption zu tun. Unter Lichteinwirkung steigt die Aufnahmefähigkeit der Mineralöle für anorganische Gase noch mehr, wie es Ostrejko an Rohölen und verschiedenen Erdöldestillaten beobachtet hat (s. o.); in diesem Falle hat man es aber wahrscheinlich auch mit chemischer Wirkung zu tun, was schon daraus hervorgeht, daß die Absorptionsfähigkeit eines Destillates für Sauerstoff, Stickstoff u. dgl., nach der Reinigung des Destillates mit Schwefelsäure, d. h. nach Ausscheidung von ungesättigten, zur Addition befähigten Verbindungen, abnimmt. Ganz merkwürdig sind die von Charitschkow[3]) untersuchten Löslichkeitsverhältnisse von Ammoniak in Kerosin. 1 Volumen gereinigten und sorgfältig neutralisierten Kerosins absorbierte bei 22° C 0,4982 Volumen NH_3, bei 0° dagegen nur 0,4162; eine mit einem bei 22° mit NH_3 gesättigten Kerosin gefüllte und fest zugekorkte Flasche wurde daher in einer Eismischung infolge Ammoniakgasentwicklung zur Explosion gebracht. Bei 105° löste das Kerosin noch 0,208 Volumen NH_3 in sich auf.

Sehr interessant ist auch die verhältnismäßig große Aufnahmefähigkeit der Erdöle und Erdölprodukte für sog. Emanationen der radioaktiven Elemente; nach Versuchen von Himstedt und Klaus[4]) wird die Emanation des Thoriums durch Kerosin ca. 5mal, die des Radiums 20mal mehr absorbiert als durch Wasser; infolgedessen ist an verschiedenen frischen Rohölen eine starke Radioaktivität nachgewiesen worden[5]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1889**, 70.
[2]) Ähnliches hat auch Jost für einzelne Kohlenwasserstoffe konstatiert.
[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1898**, Nr. 5.
[4]) Physik. Zeitschr. **5**, 210; **6**, 820.
[5]) Himstedt, l. c.; Hurmuzeschu, Chem. Zentralbl. **1908**, **1**, 1852.

Die Erdöle und Erdöldestillate, besonders diejenigen, die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind, sind gute Lösungsmittel für die meisten Fette und Öle und lassen sich mit vielen Ölen sogar in jeder Proportion mischen (schwerlöslich in Mineralölen ist dagegen das Rizinusöl!); ziemlich gut ist auch das Lösungsvermögen für Schwefel, Jod, viele Harze usw.; merkwürdig ist die Löslichkeit in den hochsiedenden Erdölfraktionen des sonst in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslichen Indigo.

Das Lösungsvermögen der Erdöle für Metalloxyde wurde von Engler und Kneis[1]) untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur erwies sich dieses Vermögen als sehr schwach: in einer flachen Schale, mit zerkleinerten Metallen (Blei, Kupfer, Zink, Zinn und Magnesium) zusammengemischt und der Luft ausgesetzt, hat das amerikanische Erdöl nach 1 Monat keine nachweisbaren Mengen, nach 4 Monaten nur Spuren von Blei und Kupfer gelöst; größer war das Lösungsvermögen der höheren Fraktionen desselben Erdöls: während die bis 230° siedende Fraktion unter diesen Umständen nach 4 Monaten noch keine bestimmbaren Mengen Metall in sich aufnahm, löste die 230 bis 300° Fraktion 0,0026%, und der über 300° gebliebene Rest sogar 0,0244% Blei. Beim Erwärmen wird der Angriff der Metalle durch Erdöl und besonders durch seine höheren Fraktionen bedeutend stärker; nach 14tägigem Durchleiten von Luft bei 130 bis 150° hat die über 300° siedende Fraktion 6,493% Blei als Oxyd und 0,324% metallisches Blei aufgelöst. Bei weiterem Erhitzen wächst das Lösungsvermögen des Öles noch weiter, erreicht aber dann merkwürdigerweise ein Maximum und ist z. B. bei 300° etwa 4mal schwächer als bei 200°. Engler ist geneigt diese Erscheinung durch Zwischenbildung von Ozon zu erklären, das bei Temperaturen über 200° zu schnell zerfällt.

In den Versuchen von Engler und Kneis geschah die Auflösung von Blei nicht direkt durch das ursprüngliche Erdöl oder seine Destillate, sondern durch Zwischenwirkung von Luft, die einerseits das Metall zu Oxyd, andererseits einen Teil der Erdölkohlenwasserstoffe zu Säuren oxydierte. Ob die Erdölkohlenwasserstoffe auch an und für sich befähigt sind, Metalle und Metalloxyde in sich zu lösen, erscheint sehr zweifelhaft; wie Markownikow bemerkt, lassen sich die durch längeres Kochen mit metallischem Natrium entoxydierten Erdöldestillate durch Eisen- oder Kupferoxyd nicht mehr färben. Derselbe Autor fand, daß auch Schwefelblei in Erdölprodukten löslich ist. Auf dem Lösungsvermögen der Erdöldestillate für Metalloxyde beruht übrigens die bekannte Verwendung von Kerosin und sog. Putzöl als Rostreinigungsmittel.

---

[1]) Dinglers Journ. **263**, 193.

C. Kurze Charakteristik der wichtigsten Erdöle.

Das Erdöl gehört zu den verbreitetsten Mineralien der Erdkugel. Es ist kaum ein Land zu nennen, wo man es nicht — wenn auch nur in kleineren Mengen — aufgefunden hätte. Es gibt aber auch sicher kein anderes Mineral, das, je nach der Herkunft, so verschieden in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften wäre, wie das Erdöl. Diese Mannigfaltigkeit der Erdöle erklärt es, warum alle Versuche, sie in ein System zu klassifizieren, bisher erfolglos geblieben sind. Ich werde daher auf die Wiedergabe dieser Versuche verzichten und mich mit ganz kurzer Charakteristik der einzelnen wichtigsten Rohöle begnügen.

1. Europa.

Rußland[1]). Die Erdölproduktion von Rußland nimmt bekanntlich in Europa die erste, in der ganzen Welt die zweite Stelle ein. Das wichtigste russische Erdölgebiet ist dasjenige von Baku, dem dann dasjenige von Grosny folgt. In letzter Zeit sind noch viele andere erdölführende Gebiete entdeckt und zum Teil schon industriell erschlossen worden, wie dasjenige von Maikop, Emba, Uchta usw.

In Baku selbst kann man drei ziemlich verschiedene Erdölfelder unterscheiden: Balachany, Bibi-Eybat und Ssurachani. Das Erdöl von Balachany, das als Rohmaterial zur Erzeugung verschiedener Produkte, speziell der Schmieröle, in erster Linie in Betracht kommt, läßt sich durch folgende Eigenschaften charakterisieren. Das spezifische Gewicht schwankt gewöhnlich zwischen 0,86 bis 0,88; die Viskosität bei 20° zwischen 2 bis 4 E°. Der Gehalt an Schwefel und Stickstoff ist minimal, an Sauerstoff sehr klein; Paraffingehalt ca. 0,5%, „Harz"gehalt ca. 10 bis 12%[2]). Die niedrigsten Benzinfraktionen bestehen hauptsächlich aus Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen, die schwereren Benzine und Leuchtölfraktionen vorzugsweise aus Naphthenen; auch verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe fehlen nicht. Bei der Destillation ergibt das Erdöl von Balachany durchschnittlich: 3 bis 4% Rohbenzin (aus dem aber bei der Rektifikation nur ca. 10% leichten Benzins — spez. Gewicht ca. 0,715 — gewonnen werden), bis 35% Kerosin und ca. 62% Rückstände („Masut") vom spez. Gewicht ca. 0,912, $E_{50} = 8{,}5$ bis 10, Flammpunkt nach M.-P. 150 bis 170°, „Harz"-

[1]) Zusammenfassende Arbeiten über russische Erdöle: Engler, Das Erdöl von Baku; Charitschkow, Russische Erdölfundorte.

[2]) Unter „Harz"gehalt eines Mineralöles versteht man in Rußland den Gehalt an Stoffen, die bei der Behandlung des mit doppeltem Volumen Benzin verdünnten Öles mit 20 Vol.% konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) von dieser aufgenommen werden.

gehalt 20 bis 25%. Bei weiterer Destillation gibt dieser Masut: ca. 25% Zwischenöle („Solaröle"), 7,5% Spindelöl, 24% Maschinenöl, 1,5% Zylinderöl und 40% sog. Ölgoudron (spez. Gewicht 0,935 bis 0,945; $E_{100} = 8$ bis 10; Flammpunkt in offenem Tiegel 280 bis 290°, „Harz"gehalt 70 bis 80%).

Das Rohöl von Bibi-Eybat unterscheidet sich von demjenigen von Balachany hauptsächlich dadurch, daß seine niedrig siedenden Fraktionen reicher an Grenzkohlenwasserstoffen und daher spezifisch leichter, der Masut und die Schmierölfraktionen dagegen viel schwerer und viskoser sind als die entsprechenden Balachanyschen Produkte; auch ist der Gehalt an schwefelsäurelöslichen Bestandteilen („Harz") bedeutend größer; der Masut aus Bibi-Eybater Rohöl (sog. „schwarzer" Masut — im Gegensatz zu dem dunkelgrünen Balachanyschen) hat folgende Eigenschaften: spez. Gewicht ca. 0,930; E_{50} = ca. 20, Flammpunkt nach M.-P. ca. 160°, „Harz"gehalt 50 bis 60%.

Das dritte charakteristische Erdöl des Bakugebietes — das von Ssurachany — zeichnet sich von den übrigen aus durch das niedrige spezifische Gewicht (unter 0,830), helle Farbe, außerordentlich hohen Gehalt an niedrig siedenden Fraktionen (bis 75% Benzin und Kerosin), fast vollständige Freiheit von „Harz"gehalt. Interessant ist der Umstand, daß, während das Kerosin aus dem Ssurachany-Erdöl bedeutend leichter ist als der von Balachany, die Benzinfraktionen des ersteren wesentlich schwerer sind als die entsprechenden Balachanyschen, was auf ihren größeren Gehalt an Naphthenen hinweist.

Während die drei wichtigsten Erdölarten von Baku zu den leichten oder mittelschweren gehören, finden sich nicht weit von diesem Gebiete (in Binagady, auf der Insel Swjatoj usw.) auch sehr schwere Rohöle mit spez. Gewicht bis 0,930 und mit sehr hohem „Harz"gehalt.

Auf dem Erdölgebiet von Grosny lassen sich zwei Felder unterscheiden. Das Rohöl des einen hat das spez. Gewicht 0,870 bis 0,880 und steht in vielen Beziehungen dem Rohöl von Bibi-Eybat nahe; es zeichnet sich durch großen Gehalt an Benzinfraktionen (7 bis 10% bis 100° siedender Destillate mit spez. Gewicht unter 0,700) und durch sehr hohes spezifisches Gewicht, Viskosität und großen „Harz"gehalt des Masuts (spez. Gewicht 0,940 bis 0,950; $E_{50} = 20{,}5$; 62% „Harz"-gehalt); auch sind die daraus zu gewinnenden Schmieröle bedeutend schwerer und viskoser, dabei auch reicher an ungesättigten, durch SO_4H_2 absorbierbaren Stoffe als die entsprechenden Balachanyschen Destillate. Der Schwefelgehalt ist, obwohl nicht sehr hoch (ca. 0,12%), doch bedeutend größer als in den Rohölen von Baku, weshalb auch die Benzin- und Kerosindestillate einen sehr unangenehmen Geruch haben und sich verhältnismäßig schwer raffinieren lassen.

Das zweite Erdölfeld von Grosny gibt ein Rohöl von niedrigerem spezifischen Gewicht (0,840 bis 0,850), das sich von allen übrigen russischen Erdölen durch seinen großen Paraffingehalt (4 bis 5% Hartparaffin) unterscheidet.

Rumänien[1]). Die rumänischen Erdöle lassen sich in zwei Hauptklassen einteilen: paraffinreichen und paraffinarmen. Die ersteren (Rohöle von Policiori, Glodeni, ein Teil von Câmpina) haben spez. Gewichte unter 0,860, Viskosität $E_{20} = 1{,}1$ bis 1,8, bestehen in ihren niedrigeren Fraktionen zu gleichen Teilen aus Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen und enthalten bis 6% Hartparaffin; der Benzingehalt ist relativ nicht groß; der Gehalt an Kerosin beträgt dagegen 40 bis 50%. Die Rohöle der zweiten Gruppe (ein Teil von Câmpina, Bustenari, Moreni) haben ein höheres spezifisches Gewicht (0,860 bis 0,880), Viskosität $E_{20} = 1{,}5$ bis 2, enthalten aber wenig Paraffin; die niederen Fraktionen bestehen vorzugsweise aus Naphthenen und sind, wie auch die höheren, sehr reich an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen; die Kerosine aus den Rohölen dieser Gruppe haben daher ein viel höheres spezifisches Gewicht (0,840 bis 0,860) als die aus den Rohölen der ersten (unter 0,820) und lassen sich schwer raffinieren; die Ausbeuten an Kerosindestillat betragen etwa 30 bis 35%. Interessant ist es, daß diese Rohöle, obwohl sie schwerer als die der ersten Gruppe sind, bedeutend mehr der leichten Benzinfraktionen enthalten; nach Versuchen von Edeleanu beträgt der Gehalt an den bis 150° siedenden Fraktionen in den paraffinfreien Rohölen 23 bis 26%, während in den Ölen der paraffinhaltigen Gruppe nur 15 bis 17%, und nur bei dem ganz leichten paraffinhaltigen Rohöl von Parjol-Câmpina (spez. Gewicht 0,7965) 35% gefunden wurden. Verschiedene Rohöle der paraffinfreien Gruppe eignen sich auch zur Herstellung von Schmierölen; aus den Rückständen des Bustenari-Öles soll man 30 bis 50% Maschinenöle und 10 bis 15% Zylinderöle gewinnen können, die von den russischen sich durch ihr hohes spezifisches Gewicht unterscheiden.

Galizien[2]). Auch hier, wie in Rumänien, kann man die verschiedenen Rohöle in zwei Hauptgruppen — die paraffinreichen (Boryslaw-Tustanowice) und paraffinarmen (Krosno-Schodnica) — einteilen. Die letzteren unterscheiden sich von den entsprechenden rumänischen durch einen kleineren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen; dagegen findet sich auch hier die Erscheinung wieder, daß die leichteren paraffinhaltigen Rohöle im allgemeinen benzinärmer sind, als die etwas schwereren paraffinfreien. Das wichtigste galizische Rohöl — das von Boryslaw — enthält 5 bis 6% Benzin, 40 bis 45% Kerosin und 8 bis 9% Paraffin. Die Benzin- und Kerosinfraktionen des Boryslawer Rohöls enthalten sowohl Naphthene, wie auch viel Grenzkohlenwasserstoffe und stehen etwa in der Mitte zwischen den entsprechenden pennsylvanischen und kaukasischen.

---

[1]) Edeleanu, Monit. Pétr. **1908**, Nr. 21 bis 23; Edeleanu und Filiti, Bull. Soc. Par. **1900**, 382; Aisinman, Petroleum **3**, 565.

[2]) Lenartowisz, Allg. Chem.-Techn. Zeitschr. **1908**, 131 und **1908**, 55; Nawratil, Dinglers Journ. **246**, 338, 423; Zaloziecki und Hausmann, Naphtha **1907**, 290.

Deutschland[1]). Das schwere (0,940 und darüber) Rohöl von Hannover (Wietze, Ölheim) ist reich an Asphaltstoffen und Schmierölen; die niederen Fraktionen enthalten viel Naphthene; die Öle sind frei von Stickstoff und sehr arm an Schwefel. Das Rohöl von Pechelbronn (Elsaß) hat das spez. Gewicht um 0,88 herum, enthält bis 4% Paraffin, ist schwefelhaltig (bis 0,67% S).

2. Amerika.

N.-Am.-Ver.-Staaten[2]). In der Welterdölproduktion nehmen bekanntlich die Ver. Staaten die erste Stelle ein. Auf dem kolossalen Gebiete dieses Landes sind so zahlreiche Erdölfelder gefunden worden, daß es hier unmöglich wäre, die einzelnen Rohöle auch nur kurz zu besprechen. In großen Zügen kann man sie aber in folgende vier Klassen gruppieren.

I. Appalachisches Gebiet (Pennsylvanien, West-Virginia, East-Ohio, East-Kentucky). Die Erdöle dieses Gebietes sind diejenigen, die man oft kurzweg als „amerikanische" bezeichnet. Es sind wohl die wertvollsten der bisher überhaupt bekannten Erdöle, da sie in ihren niederen Fraktionen zum weitgrößten Teil aus Grenzkohlenwasserstoffen bestehen, nahezu schwefel- und stickstoffrei, an Asphalt- und Harzstoffen sehr arm sind und, neben ein paar Prozent Paraffin, auch wertvolle Schmier-, besonders Zylinderöle enthalten. Das spezifische Gewicht dieser Erdöle liegt meist um 0,80 bis 0,82 (es finden sich aber auch solche mit 0,77); bei der Destillation (ohne Zersetzung) ergeben sie ca. 20% Rohbenzin (bis 150°) und ca. 45% Kerosin (150 bis 320°); die Rückstände haben dann das spez. Gewicht etwa 0,920 und geben bei der weiteren Verarbeitung etwa 12% (auf das Rohöl gerechnet) Schmieröle.

II. Ohio-Indiana. Diese Rohöle sind etwas schwerer (das spez. Gewicht 0,82 bis 0,85) und enthalten mehr Naphthene als die Öle der ersten Gruppe. Besonders charakteristisch für sie ist aber ein ziemlich hoher Schwefelgehalt (0,35 bis 1,1%), der ihre Verarbeitung lange Zeit, bis Frash mit seinem Entschwefelungsverfahren (s. w.) hervorgetreten war, außerordentlich erschwerte.

III. Texas-Louisiana. Die Rohöle dieser Gruppe haben meist das spez. Gewicht über 0,910 bis 0,920 und höher. Grenzkohlenwasserstoffe scheinen darin nicht enthalten zu sein; neben Naphthenen bestehen diese Öle hauptsächlich aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen. Der Schwefelgehalt beträgt bis 2%.

IV. Kalifornien. Die kalifornischen Rohöle gehören zum Teil zu den mittelschweren, zum Teil zu den ganz schweren (spez. Gewicht

[1]) Kraemer, Verh. Gewerbefl. **1885**, 288; Engler, ibid. **1887**, 637; Kraemer und Boettcher, Berichte **1887**, 599; Graefe, Petroleum **2**, 278; Ahrens und Riemer, Zeitschr. f. angew. Chem. **1907**, 1557.

[2]) Eine zusammenfassende Arbeit über die amerikanischen Rohöle: Richardson, J. Frankl. Inst. **1906**, **2**, 57 und 81.

bis 0,985). Sie enthalten keine Grenzkohlenwasserstoffe, sind reich an Naphthenen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie Asphaltstoffen. Die meisten enthalten viel Schwefel und — was für diese Gruppe besonders charakteristisch ist — viel (bis 2,4%) Stickstoff in Form von pyridin- und hydropyridinartigen Basen; auch phenolartige Verbindungen scheinen in diesen Rohölen in größerer Menge enthalten zu sein.

Mexiko. Die mexikanischen Rohöle stehen den texanischen nahe, sind zum Teil noch schwerer (spez. Gewicht bis 1,06!) und schwefelreicher (bis 4,6% S), enthalten auch viel ungesättigte kohlenstoffreiche Verbindungen und Asphaltstoffe, weshalb sie sich zur Herstellung von künstlichem Asphalt besonders gut eignen.

Kanada. Die Rohöle von Kanada gehören zu den mittelschweren (das spez. Gewicht meist 0,84 bis 0,88), sind aber arm an Benzinfraktionen (etwa 2,75% bis 150°) und auch nicht sehr reich an Leuchtölen (ca. 25% von 150 bis 350°). Die niederen Fraktionen bestehen meist aus Naphthenen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Der Schwefelgehalt beträgt bis 1%.

3. Asien.

Sunda-Inseln[1]. Die Rohöle von Sumatra haben meist das spez. Gewicht unter 0,800 und sind sehr reich an Benzin (bis 35%) und Kerosin (bis 75%); die Natur der Kohlenwasserstoffe ist noch nicht genauer untersucht worden. Einige Öle sind auch paraffinhaltig, andere wiederum enthalten sehr viel Asphalt- und Harzstoffe.

Die Rohöle von Borneo sind zum großen Teil schwerer als die von Sumatra (etwa 0,860 bis 0,880) und zeichnen sich besonders durch ihren hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen aus, weshalb die aus ihnen hergestellten Benzin und Kerosin außerordentlich hohe spezifische Gewichte zeigen (Benzin bis 0,760, Kerosin 0,840 bis 0,850).

Japan[2]. Es lassen sich im ganzen zwei Typen japanischer Erdöle unterscheiden: leichte Öle von Ojiya, Kara usw., mit spez. Gewicht unter 0,820, enthaltend bis 50% Benzinfraktionen; und schwere von Higashiyama (spez. Gewicht ca. 0,900, gibt im Großbetriebe 10% Benzin, 30% Leuchtöl, 15% Mittel- und 40% Schweröl), Nishiyama usw. Die Rohöle der ersten Gruppe enthalten wenig oder gar keinen Stickstoff und Schwefel; die schwereren sind ziemlich schwefel- und stickstoffreich (bis 0,34% S und 1,32% N); auch sind die Jodzahl und der Gehalt an Asphaltstoffen in den schweren bedeutend größer als in den leichten (z. B. 22,5% Asphalt und Jodzahl 9,9 im Rohöl von Higashiyama gegenüber 5% Asphalt und Jodzahl 1,5 in Öl von Kara).

---

[1]) Gurgenian, Petr. Rev. **1904**, 263, 283.
[2]) Kobayashi, Petr. Rev. **1909**, 143 und 173.

Mittelasien[1]). Die Rohöle von Tchimion (Fergana-Gebiet) gehören zu den mittelschweren (spez. Gewicht meist 0,860 bis 0,880) und enthalten ziemlich viel leichten Benzin (bis 12% bis 125° siedend) und Paraffin (ca. 4% und mehr). Das Kerosin aus diesen Rohölen hat ein niedrigeres spezifisches Gewicht als das Bakusche, die Schmierölfraktionen dagegen sind viel-schwerer. Der Schwefelgehalt beträgt bis 0,46%. Nahe zu diesen Rohölen (ebenso benzin- und paraffinreich) steht dasjenige von der Insel Tscheleken (an der asiatischen Küste des Kaspischen Meeres).

Schließlich sei die von D. Day zusammengestellte Statistik der Weltproduktion von Erdöl für die Jahre 1909 und 1910 angeführt:

N.-A.-V. von Amer.	24 422 783	27 940 806
Rußland	8 796 047	9 378 210
Galizien	2 076 740	1 762 560
Niederl.-Indien	1 472 247	1 495 715
Rumänien	1 297 257	1 352 289
Britisch-Indien	890 203	818 400
Mexiko	331 832	444 374
Japan	251 941	257 421
Peru	175 482	177 347
Deutschland	143 244	145 168
Kanada	56 101	42 119
Italien	7 088	5 895
Andere Staaten (schätzungsweise)	4 000	4 000

D. Anhang: Entstehung des Erdöls.

Um keine andere Frage der Erdölwissenschaft war und wird noch heute so viel gestritten, wie um die über den Ursprung und die Bildungsweise des Erdöls. Kein Wunder: handelt es sich ja hier um Vergangenheit, und wie in so mancher Frage geschichtlichen Charakters müssen statt Beweise — Indizien, statt Beobachtungen wirklichen Geschehens — nach Analogien zielende Versuche vorgeschoben werden; als Resultat wird eine durch subjektive Argumente gestützte Wahrscheinlichkeit und nicht irgendwie allgemein gültige Gewißheit gewonnen. Der am Kampfe verschiedener Meinungen direkt nicht Beteiligte wird dadurch am ehesten zu einem Eklektizismus getrieben und, allen vorgebrachten Hypothesen gegenüber mehr oder weniger skeptisch sich verhaltend, geneigt sein, für verschiedene Fälle verschiedene Erklärungsversuche als möglich zuzugeben.

Die Frage nach dem Ursprunge des Erdöls ist sowohl eine chemische, wie geologische. Dem Chemiker fällt die Aufgabe zu, nachzuweisen, welche chemischen Prozesse erdölbildend seien, d. h. welche Stoffe und unter welchen Bedingungen Produkte vom Charakter der Erdöle liefern

[1]) Andrejew, Petroleum 4, 207; Ackermann, Chem.-Ztg. 1910, 440.

können. Der Geologe hat dann zu prüfen, ob die vom Chemiker für seine Synthesen der Erdöle benutzten Stoffe in genügend großen, den gewaltigen Erdölvorräten entsprechenden Mengen in der Natur vorkommen und ob die vom Chemiker stipulierten Reaktionsbedingungen in der ihm bekannten Erdgeschichte auch tatsächlich realisiert waren. Das letzte Wort in der ganzen Angelegenheit kommt daher schließlich doch dem Geologen zu. Für uns Chemiker haben allerdings auch solche Synthesen der Erdöle Interesse und Wert, die vom geologischen Standpunkte verworfen werden müssen; und so will ich wenigstens die wichtigsten Erdölsynthesen in unsere Betrachtungen einschließen, unabhängig davon, wieweit sie den wirklichen Ursprung des Erdöls erklären.

Je nach dem Ausgangsmaterial müssen zweierlei Arten von Erdölsynthesen unterschieden werden: anorganische und organische, wobei unter organischem hier nur ein aus pflanzlichen oder tierischen Organismen stammendes Material gemeint wird.

Die anorganischen Erdölsynthesen haben als ihren Ausgangspunkt die altbekannte Tatsache, daß beim Auflösen von Gußeisen in Säuren neben Wasserstoff auch organische Gase entweichen, sowie flüssige, petrolartig riechende Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Reaktion ist besonders eingehend von Cloëz untersucht worden, der bei der Behandlung von Gußeisen mit verdünnter Schwefelsäure beträchtliche Mengen gesättigter und ungesättigter flüssiger Kohlenwasserstoffe erhielt; durch Abscheidung der Olefine mittels Brom, Reinigung des Restes mit konzentrierter Schwefelsäure und Fraktionierung konnte Cloëz[1]) Dekan $C_{10}H_{22}$ und folgende Glieder der Methanreihe bis Hexadekan $C_{16}H_{34}$ isolieren. Auf diese Versuche stützte sich hauptsächlich Mendelejew[2]) bei der Aufstellung seiner bekannten Hypothese, nach welcher sich das Erdöl durch Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes auf die in der Barysphäre der Erde höchstwahrscheinlich vorhandenen Eisenkarbide gebildet haben soll; diese Bildung sei in sehr tiefen Schichten der Erdkugel, wo die Karbide sich in glühendem Zustande befinden, vor sich gegangen, und die Dämpfe der gebildeten Kohlenwasserstoffe seien in höheren kälteren Regionen zum flüssigen Erdöl kondensiert worden. Ähnliche Ansichten hat schon etwas früher Byasson ausgesprochen, der erdölartige Kohlenwasserstoffgemische durch Einwirkung von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auf Eisen in Weißglühhitze erhalten hat.

Die Bildung von erdölähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen kann auch, wie Charitschkow[3]) später zeigte, ohne Säuren und ohne Zuhilfenahme der Weißglühhitze erreicht werden; dieser Autor konnte nämlich solche Produkte aus kohlenstoffreichem Gußeisen durch Erhitzen unter Druck mit Lösungen von Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat und Kochsalz erhalten; es scheinen dabei hauptsächlich

---

[1]) Compt. rend. **85**, 1003; **86**, 484.
[2]) Erdölindustrie in Pennsylvanien und auf dem Kaukasus **1877**.
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1897**, 151.

ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu entstehen, da das gebildete Öl sich in Schwefelsäure größtenteils auflöst.

Sehr interessant ist auch die von Moissan[1]) entdeckte, resp. näher untersuchte Bildung verschiedener Kohlenwasserstoffe schon durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf verschiedene Karbide; aus dem Karbid des Calciums bildet sich bekanntlich Azetylen, aus dem Aluminiumkarbid-Methan, aus den Karbiden von Uran und seltenen Erden-Gemische von verschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Ein erdölähnliches Produkt ist auch von Ipatjew[2]) durch Erhitzung des Äthylens oder auch Isobutylens unter hohem Druck erhalten worden. Die Polymerisation des Äthylens begann bereits bei 325° und ging bei 380 bis 400° sehr energisch vor sich. Das flüssige Produkt dieser Polymerisation siedete von 24° an und enthielt in den ersten Fraktionen neben Olefinen ca. 50% Methankohlenwasserstoffe, in folgenden auch Naphthene und dann auch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe; der über 280° siedende Anteil (etwa 21%) wurde in Wasser umdestilliert und stellte ein dickes Öl dar, wovon sich 20% in konzentrierter Schwefelsäure auflösten; aromatische Kohlenwasserstoffe sind nicht gefunden worden. Ähnlicherweise verlief die Reaktion auch in Gegenwart von Aluminiumoxyd; es bildete sich aber in diesem Falle eine viel größere Menge (44,7%) von über 280° siedenden Stoffen. Ohne Anwendung von Druck, durch bloßes Erhitzen, konnte Ipatjew eine ähnliche Polymerisation des Äthylens nicht erreichen. Die Polymerisation von Isobutylen ergab im allgemeinen analoge Resultate.

Die wichtigsten Versuche zur Synthese von Erdölen auf anorganischem Wege sind aber zweifellos die von Sabatier und Senderens[3]). Die Bildung von künstlichen Erdölen nach Sabatier und Senderens gründet sich auf der Anwendung ihrer so sehr fruchtbaren und eleganten Methode der Reduktion mittels Wasserstoff in Gegenwart von fein verteilten Metallen als Katalysatoren. Als Ausgangsprodukt diente in den Versuchen der Erdölsynthese das Azetylen. Es erwies sich nun, daß seine Reduktion mit Wasserstoff, je nach den Versuchsbedingungen, sehr verschiedenartige Produkte liefert, und zwar kommen diese Produkte in ihrer Zusammensetzung verschiedenen Typen der Erdöle sehr nahe. Bei der Behandlung des Azetylens mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei Temperaturen unterhalb 180° entsteht eine lichtgelbe Flüssigkeit, vom spez. Gewicht 0,791, mit einer prächtigen Fluoreszenz und ausgesprochenem Naphthageruch; mit Schwefel-Salpetersäure reagiert das Öl sehr schwach, besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und steht somit dem pennsylvanischen Erdöl nahe. Wird Azetylen allein, ohne Wasserstoff, über Nickel bei 200° geleitet, so entsteht ein Öl, das sich von Salpeterschwefelsäure stark angreifen läßt. Läßt man

[1]) Compt. rend. **72**, 1462.
[2]) Journ. prakt. Chem. **1911**, **84**, 800.
[3]) Compt rend. **84**, 1185; vgl. auch Mailhe, Chem.-Ztg. **1908**, 244.

die Dämpfe dieser Flüssigkeit zusammen mit Wasserstoff nochmals über Nickel bei 210° streichen, so erhält man ein Öl, das sich gegen Salpeterschwefelsäure sehr widerstandsfähig erweist und, neben kleineren Mengen Grenzkohlenwasserstoffe, hauptsächlich aus Naphthenen besteht — ein Erdöl des kaukasischen Typus. Bei schnellem Durchleiten des Gasgemisches über Nickel bei ca. 300° wird ein wesentlich aus Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen bestehendes, also den galizischen Erdölen ähnliches Produkt erhalten. Ersetzt man Nickel durch fein verteiltes Kobalt, so entsteht ein an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen reiches Produkt, das somit dem kanadischen Erdöl nahekommt usw. Ist im Azetylenwasserstoffgemisch auch noch Stickstoff zugegen, so wird dieser, wie Charitschkow[1]) gezeigt hat, zum Teil gebunden, so daß man stickstoffhaltiges Kunsterdöl erhält; leider gibt Charitschkow nichts Näheres über seine Versuchsbedingungen an, noch über die Natur der gebildeten Stickstoffverbindungen — wir erfahren nur, daß das in Gegenwart von Stickstoff erhaltene Produkt beim Glühen mit Natronkalk Spuren Ammoniak und vielleicht auch Methyl- und Aethylamin entwickelte.

Zu ähnlichen Resultaten wie Sabatier und Senderens gelangten schon etwas früher Erdmann und Köthner[2]), als sie Azetylen bei 230° über Kupferpulver leiteten und die dabei entstehende Verbindung von der vermutlichen Formel $C_{44}H_{64}Cu_3$ mit Zinkstaub destillierten; sie erhielten ein gelbes, hauptsächlich zwischen 190 bis 250° siedendes und aus Naphthenen bestehendes, d. h. den entsprechenden Destillaten der kaukasischen Erdöle nahe kommendes Öl; bei der Erhöhung der Destillationstemperatur nahm der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu.

Gehen wir nun zu den Erdölsynthesen aus organischem Material über, so haben wir uns vor allem mit den Versuchen von Engler[3]) und seiner Schüler zu befassen. Der grundlegende Charakter und die interessanten Ergebnisse dieser Arbeiten werden es wohl rechtfertigen, daß ich mich hier etwas länger aufhalte. Als Ausgangsmaterial dienten in diesen Versuchen verschiedene Fette, vor allem Fischfett (Tran). Da es bekannt war, daß bei der Destillation der Fette unter Atmosphärendruck starke Verkohlung und Vergasung eintritt, im Vakuum aber die Fette ziemlich unzersetzt destillieren, so wurde von Engler das Fett einer Destillation unter Überdruck unterworfen und dabei schon gleich im Anfange die Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen in sehr guten Ausbeuten konstatiert. Es wurden nun in einem Kreyschen Apparat 492 kg Tran beim Überdruck von 10 Atm. und Temperaturen bis 900° destilliert; neben brennbaren Gasen und Wasser

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1906**, 1275.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **1898**, 54.

[3]) Berichte 1888, 1816; Engler und Singer, ib. **1898**, 1449; Engler und Lehmann, ib. **1897**, 2365; Engler, Zeitschr. f. angew. Chem. **1908**, 1585; Berichte **1909**, 4610; Engler und Routala, ib. 4613 und 4620 und **1910**, 388; Engler und Halmai, ib. **1910**, 954; Zeitschr. f. angew. Chem. **1912**, S. 4.

ging ein Öl über, dessen einzelne Fraktionen noch erhebliche Mengen Fett und Fettsäuren enthielten und daher noch einmal redestilliert wurden; auf diese Weise erhielt Engler im ganzen 299 kg (also ca. 60,8% vom Ausgangsmaterial) Öl vom spez. Gewicht 0,8105; das Öl bestand nun zu $^9/_{10}$ aus Kohlenwasserstoffen, hatte eine bräunliche Farbe mit starker grüner Fluoreszenz und einen nicht unangenehmen Geruch (kein Akroleingeruch!). Die fraktionierte Destillation des mit Schwefelsäure gereinigten Öles ergab in niederen Fraktionen hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe, von welchen n-Pentan, n-Hexan, Heptan, Oktan und Nonan isoliert werden konnten; zweifellos sind auch sekundäre Kohlenwasserstoffe in diesen Fraktionen enthalten. Aus den über 300° siedenden Fraktionen konnten einerseits durch langes Ausfrieren und wiederholte Auflösung in Ligroin und Fällung mit Alkohol krystallinisches Paraffin[1]) vom Schmelzpunkt 49 bis 51°, andererseits auch Schmieröle gewonnen werden. Eine nähere Untersuchung des Destillationsprodukts ergab, daß darin auch Olefine, aromatische Kohlenwasserstoffe und höchstwahrscheinlich Naphthene enthalten sind; Olefine wurden mittels Brom ausgeschieden und im Reaktionsgemisch Hexylen- sowie Heptylenbromüre identifiziert; Benzol, Toluol und m-Xylol wurden in Form von Nitroverbindungen isoliert, Naphthene indirekt durch Analysen der von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Fraktionen, allerdings nicht mit voller Sicherheit, nachgewiesen.

Ganz ähnliche Resultate sind auch bei der Druckdestillation anderer tierischer und pflanzlicher Fette und Öle, sowie reiner synthetischer Trioleins und Stearins oder auch freier Olein- und Stearinsäure erhalten worden; schließlich erwies sich noch, daß eine Destillation bei diesem Prozeß entbehrlich ist: Kunsterdöle ließen sich auch durch einfaches Erhitzen von Fetten unter Druck bei etwa 350° darstellen. Nach Versuchen von Künkler[2]) soll schon das Erhitzen von Fetten allein, ohne Druck, erdölähnliche Produkte ergeben; so z. B. wurde beim Erhitzen von Olein bei 370° ein braunschwarzes Öl vom spez. Gewicht 0,919 mit Verseifungszahl 4 (also fast vollständig fettfrei!) erhalten; bei der Destillation dieses Öls gingen petrolartig riechende Destillate über, der Rückstand stellte eine asphaltähnliche Masse vor.

Dieses wären die wichtigsten Versuche zur synthetischen Darstellung von Kunsterdölen. Welche Schlüsse lassen sich nun daraus zur Beantwortung der Frage über die vermutliche Bildungsweise der Erdöle in der Natur ziehen? Die Möglichkeit, Kunsterdöle im Laboratorium sowohl aus organischem, wie aus anorganischem Ausgangsmaterial zu erhalten, ließ natürlicherweise zwei grundverschiedene Hypothesen oder, richtiger gesagt, Hypothesengruppen auftauchen. Nach der einen, von Mendelejew, Berthelot u. a. verfochtenen Ansicht sollen sich

[1]) Allerdings stimmen die für dieses „Paraffin" angeführten Analysendaten: 87,77% C und 13,10% H keineswegs mit der Formel C_nH_{2n+2}, die bei n = etwa 24 einen Wasserstoffgehalt von 14,8% fordern würde.

[2]) Seifensiederztg. 1910, 291.

die Erdöle auf rein anorganischem Wege gebildet haben; das nötige Material dazu wäre in den in den tiefen Schichten der Erdkugel höchstwahrscheinlich reichlich vorhandenen Metallkarbiden zu suchen; wie wir soeben gesehen haben, sind die Möglichkeiten zur Bildung von erdölähnlichen Produkten aus Metallkarbiden sehr mannigfaltig; und die von verschiedenen Autoren aufgestellten Hypothesen der mineralischen Erdölbildung gehen eben in diesem Punkte auseinander. Nach Mendelejew soll sich das Erdöl durch Einwirkung des in die Tiefe der Erdkugel durchsickernden Wassers auf glühende Karbide, vor allem auf das Eisenkarbid, gebildet haben. Sabatier und Senderens nehmen an, daß in den tiefen Schichten der Erde freie Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie deren Karbide vorkommen; das durch die Spalten der Erdkruste heruntersickernde Wasser entwickelt mit freien Metallen Wasserstoff, mit Karbiden Azetylen; beim Zusammentreffen der Gemische beider Gase mit den in der Tiefe der Erdkugel sicherlich vorhandenen freien Metallen (Eisen, Nickel, Kobalt) findet nun die Bildung der verschiedenartigen Erdöle statt, usw.

Die andere Hypothesengruppe, als deren wichtigster und erfolgreichster Vertreter Engler zu nennen ist, erblickt das zum Aufbau des Erdöls in der Natur dienende Material in den Überresten der tierischen oder pflanzlichen Organismen. In der Präzisierung dieses Materials gehen die Meinungen verschiedener Forscher noch mehr auseinander als bei den Vertretern der anorganischen Hypothesen, und zwar sowohl was die Art der Organismen (ob Tiere oder Pflanzen oder Protophyten), wie auch die chemische Natur des Ausgangsmaterials (ob Fette oder Eiweiß oder Harze usw.) betrifft.

Da der Raum hier ein tieferes Eingehen in all diese Fragen nicht gestattet, will ich kurz nur die wichtigsten Punkte berühren. Und vor allem: welche der beiden Haupthypothesen — anorganische oder organische — steht im besseren Einklange mit unseren tatsächlichen Kenntnissen über die Natur der Erdöle? Als ich oben von der Synthese der Erdöle sprach, habe ich die wichtige Frage unterlassen: sind die dabei erhaltenen Produkte wirkliche Kunsterdöle, sind sie in allen wesentlichen Punkten mit Naturerdölen identisch, oder handelt es sich hier nur um eine Nachahmung, die das Wesen der Sache nicht erschöpft? Solange man nur bei dem Hauptbestandteil der Erdöle — den Kohlenwasserstoffen — stehen bleibt, wird man geneigt sein, die Frage nach der Identität der Kunst- mit den Naturprodukten positiv zu beantworten, denn, wie wir gesehen haben, ist es möglich, Kunsterdöle mit allen in den Naturerdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffarten zu erhalten. Die Kohlenwasserstoffe bilden aber nur den wichtigsten, nicht den einzigen Bestandteil der Erdöle, und es muß geprüft werden, ob die Prozesse, die uns die besprochenen Kunsterdöle ergeben haben, auch die Bildung der anderen, quantitativ weniger wichtigen, aber dennoch für Naturerdöle ganz charakteristischen Bestandteile ermöglicht haben konnten. Als solche Bestandteile der Erdöle sind zu nennen: sauerstoffhaltige Verbindungen (Säuren, Phenole, Wachsarten), Stick-

stoffbasen (Pyridin- und Hydropyridinreihe u. dgl.), Schwefelverbindungen, Asphalt- und Harzstoffe. Keiner dieser Körper war in den oben besprochenen Kunsterdölen enthalten; Säuren und Phenole können sich allerdings durch Oxydation, Asphalt- und Harzstoffe durch Oxydation und Selbstpolymerisation, Schwefelverbindungen durch Einwirkung von Schwefel aus Kohlenwasserstoffen nachträglich gebildet haben, so daß ihr Vorkommen in den Erdölen keiner der behandelten Hypothesen Schwierigkeiten bietet. Aber Wachsarten und Stickstoffbasen? Die Bildung von Wachsarten durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen ist sehr wenig wahrscheinlich und jedenfalls tatsächlich bisher nicht beobachtet worden; ganz ausgeschlossen ist die nachträgliche Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in pyridinartige Basen, — diese mußten sich gleich beim Entstehen des Erdöls gebildet haben. Hier haben wir eine der Hauptschwierigkeiten für die anorganische Hypothese der Erdölbildung; die organische pariert ihr leicht und ungezwungen mit dem Hinweis darauf, daß die Stickstoffbasen der Erdöle in den animalischen oder pflanzlichen Eiweißstoffen ihren Ursprung haben, ebenso wie auch das Vorkommen von Wachsarten in den Erdölen für organische Hypothesen keine Schwierigkeiten verursachen konn. Allerdings versuchte Charitschkow, einer der eifrigsten Verfechter der anorganischen Theorie, durch direktes Experiment nachzuweisen, daß bei der Synthese nach Sabatier und Senderens in Gegenwart von Stickstoff auch die direkte Bildung von stickstoffhaltigen Erdölen möglich ist; er hat nur leider die Prüfung der wichtigsten Frage: in welcher Form dabei der Stickstoff gebunden wird — unterlassen; es ist aber sehr wenig wahrscheinlich, daß solche komplizierte und hochmolekulare Basen, wie sie in den meisten Erdölen aufgefunden wurden, bei dieser Synthese entstehen. Jedenfalls muß zugegeben werden, daß in der Aufklärung der tatsächlichen Zusammensetzung der Erdöle die organische Hypothese vor der anorganischen den großen Vorzug der Ungezwungenheit und Übereinstimmung mit direkt bekannten Tatsachen besitzt, während die anorganische bezüglich des Vorkommens von Wachsarten und besonders Stickstoffbasen zu experimentell noch nicht bewiesenen Annahmen Zuflucht nehmen muß.

Dasselbe gilt auch für das Verhalten beiderlei Hypothesen gegenüber einer physikalischen Eigenschaft, die in der letzten Zeit zum Prüfstein verschiedener Erdölbildungshypothesen geworden ist — der optischen Aktivität. Fast alle bisher untersuchten Erdöle sind nämlich entweder schon selbst optisch aktiv, oder ergeben optisch aktive Destillate. Nun ist bisher in der gesamten Chemie kein Fall bekannt, daß bei der Synthese einer Verbindung aus optisch nicht aktivem Material ohne Eingreifen eines asymmetrisch wirkenden Faktors ein optisch aktives Produkt entstehe. Keine der erwähnten Erdölsynthesen aus Karbiden, Azetylen u. dgl. kann daher ein optisch aktives Produkt ergeben haben, und alle aus anorganischem Material gewonnenen Kunsterdöle sind in dieser Beziehung von Naturerdölen verschieden. Allerdings sind auch die aus reinen Fetten und Ölen gewonnenen Kunst-

erdöle optisch inaktiv; es genügt aber des Hinweises darauf, daß sowohl in tierischen, wie in pflanzlichen Organismen große Menge verschiedener optisch-aktiver Substanzen enthalten sind (Eiweißstoffe und Produkte ihres Abbaues, Cholesterin, resp. Phytosterin, Harze usw.), um die Möglichkeit des Vorkommens von optisch-aktiven Stoffen in den aus organischem Material gebildeten Erdölen ohne weiteres einzusehen; es sind übrigens tatsächlich viele Synthesen von optisch-aktiven Kunsterdölen durch Destillation von Fetten im Gemisch mit Cholesterin oder mit Abbauprodukten des Eiweißes u. dgl. ausgeführt worden[1]). Den Hypothesen der Erdölbildung aus anorganischem Material wären dagegen nur zwei Auswege zur Erklärung der optischen Aktivität möglich: diese Eigenschaft sei zufällig und stamme nicht von Erdölen selbst, sondern von fremden, während der Migration der Erdöle gelösten animalischen oder pflanzlichen Zersetzungsprodukten; oder aber: die optische Aktivität der Erdöle sei eine sekundäre, durch Einfluß irgendwelcher asymmetrischer Faktoren bedingte Eigenschaft. Was die erste, von Chardin[2]) vorgeschlagene Erklärung betrifft, so ist sie schon aus dem Grunde hinfällig, daß für viele Erdöle eine Migration überhaupt ausgeschlossen ist; und dann wäre es wirklich mehr als ein Zufall, sollte allen Erdölen Gelegenheit gegeben werden, mit organischen Zersetzungsprodukten in Berührung zu kommen. Was die zweite Erklärung betrifft, so muß hier das Eingreifen der bekannten asymmetrischen Faktoren, die sonst die Synthesen von optisch-aktiven Substanzen im Laboratorium ermöglichen, als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, denn, abgesehen von künstlicher Auslese der enantiomorphen Kristalle, sind diese Faktoren: Einwirkung von Mikroorganismen und Kristallisation in Gegenwart einer asymmetrischen chemischen Verbindung; es ist schwerlich anzunehmen, daß diese Faktoren in der Geschichte der Erdöle eine Rolle mitgespielt hätten.

Wir sehen somit, daß nur die Hypothese des organischen Ursprungs der Erdöle sowohl deren chemische Zusammensetzung, wie auch die merkwürdige Tatsache der optischen Aktivität ganz ungezwungen erklärt, während die anorganischen Hypothesen ohne Krücken der speziell ad hoc konstruierten, experimentell nicht begründeten und wenig wahrscheinlichen Hilfsannahmen nicht auskommen können. Wir werden daher, vom chemischen Standpunkte aus, nicht zögern, der organischen Theorie den Vorzug zu geben, und auch die meisten Geologen scheinen im allgemeinen dieselbe Stellung gegenüber den beiden rivalisierenden Haupthypothesen einzunehmen. Der anfangs betonte, stets etwas problematische Charakter aller historischen Rückblicke in der Naturwissenschaft erlaubt aber nicht, die Möglichkeit in einzelnen Fällen auch der anorganischen Bildungsweise der Erdöle ganz in Abrede zu stellen; solchen Ursprung vertritt z. B. Moissan für das in Riom (Limagne) in der Tiefe von 1200 m gefundene Erdöl, da dieses mit

[1]) Z. B. Lewkowitsch, Berichte **1907**, 2125; Neuberg, Petroleum **3**, Nr. 14 u. 16; Marcusson, Chem. Ztg. **1908**, 377 u. 391.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1909**, **2**, 284.

eruptiven Gesteinen in engstem Zusammenhange steht; auch ist die oben erwähnte Annahme Chardins wohl in ihrer Allgemeingültigkeit, nicht aber auch in jedem einzelnen Falle ganz zu verwerfen.

Innerhalb der organischen Hypothese der Erdölbildung entstehen nun weitere Fragen: Welche Organismen haben das Rohmaterial zur Erdölbildung geliefert? Aus welchen chemischen Stoffen bestand dieses Rohmaterial? Welcher Weg hat zur Umwandlung des Rohmaterials in das Erdöl geführt? Eine irgendwie eingehende Besprechung dieser Fragen würde uns in ein Dickicht von Kontroversen verschiedener Hypothesen führen, und da uns der Raum dazu fehlt, will ich mich mit einer kurzen Skizzierung der am besten durchgearbeiteten und wohl auch der verbreitetsten Theorie von Engler begnügen. Auf seine experimentellen Arbeiten sich stützend, erblickt Engler das bei weitem wichtigste Rohmaterial zur Erdölbildung in verschiedenen Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwachse und Wachse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen. Indirekt können daran auch — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein. Die Hauptmenge der Eiweißstoffe, sowie die übrigen organischen Bestandteile der Tiere und Pflanzen haben sich durch Fäulnis und Verwesung zersetzt, wodurch auch der niedrige Stickstoffgehalt der meisten Erdöle zu erklären ist. Der erste Vorgang des Abbaues der eigentlichen Fette (Glyzeride) bestand wahrscheinlich in der Abspaltung des Glyzerins durch Wirkung von Wasser oder Fermenten und in der Ausscheidung freier unlöslicher Fettsäuren. Der Übergang der Fettsäuren, sowie der unzersetzten Fette und Wachse in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien: 1. in einer primären, wahrscheinlich langsam verlaufenden gewaltsamen Zersetzung derselben, entweder nach Analogie der Druckdestillation, oder unter Wärmedruckwirkung ohne Destillation; 2. in einem sekundären ganz allmählich vor sich gehenden Wiederaufbau komplexer Moleküle (Schmieröle) durch Polymerisation und Addition, sowie der Bildung von Naphthenen durch Umlagerung aus ungesättigten Spaltstücken der primären Zersetzung, eventuell auch noch der Bildung asphaltartiger Produkte durch Anlagerung von Sauerstoff und von Schwefel. Das primär gebildete, an ungesättigten Verbindungen reiche Produkt der Zersetzung der Fette und Fettsäuren nennt Engler „Protopetroleum".

Die Englersche Theorie der Erdölbildung hat wohl den größten Anklang bei den Erdöltheoretikern gefunden; ich möchte aber nicht unerwähnt lassen, daß viele maßgebende Forscher, die auch auf dem Boden der organischen Theorie der Erdölbildung stehen, die Englerschen Ansichten bestreiten oder nicht in allen Stücken teilen; so erblicken Zaloziecki und Walden in pflanzlichen Harzen einen der wichtigsten Urstoffe der Erdöle; auch in der Deutung des Umwandlungsprozesses der Erdölurstoffe in Erdöl gehen die Meinungen auseinander usw. Bevor ich die Frage über die Erdölbildung verlasse, will ich noch einige Worte über die Schicksale sagen, die die nun „fertigen" Erdöle weiter erleiden können. Von der Verdampfung und Luftoxydation der Erdöle

ist bereits oben die Rede gewesen; es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Prozesse schließlich zur Bildung von Asphalten und (im Falle von paraffinreichen Erdölen) von Ozokerit führen. Ein anderer, wie es scheint, ziemlich häufig vorkommender, Umwandlungsprozeß der Erdöle stellt sich als Folge ihrer Migration ein; wird nämlich ein Erdöl aus seiner Bildungsstätte durch den Druck der unterirdischen Gase oder durch Wasser usw. herausgedrängt, und hat es dabei den Weg durch andere poröse Erdschichten zu machen, so treten in ihm infolge solcher Filtration tiefgehende Veränderungen auf: die schweren, asphaltartigen, ungesättigten, sauren, geschwefelten und gefärbten Bestandteile werden in der Filtrierschicht mehr oder weniger stark zurückgehalten, und das filtrierte Erdöl ist leichter, heller, ärmer an ungesättigten u. dgl. Verbindungen als das Muttererdöl[1]). Nach der zuerst von Day ausgesprochenen Ansicht soll sich auf diese Weise das leichte, helle, an gesättigten Kohlenwasserstoffen reiche pennsylvanische Erdöl aus dem schweren, dunklen, schwefel- und asphaltreichen Erdöl von Ohio gebildet haben; Kwitka, Herr, Rakusin u. a. nehmen einen ähnlichen Ursprung des sog. „weißen" (zum Teil wirklich ganz farblosen, gewöhnlich aber nur lichtgelben bis braunen) Erdöles von Ssurachany aus demjenigen von Bibi-Eybat an, usw. Hier muß ich aber wiederum darauf hinweisen, daß auch die Migrationstheorie nicht allerseits anerkannt ist und z. B. in Höfer einen auf rein geologische Gründe sich stützenden Gegner gefunden hat[2]).

Schließlich sei noch einer, allerdings bisher nur selten angetroffenen und auch wenig ergiebigen Bildungsweise von leichten Erdölen erwähnt: durch Destillation der niedrig siedenden Bestandteile der tief gelegenen Erdöle und Kondensation der Dämpfe in oberen, kälteren Schichten. Einen solchen Fall beobachtete vor einiger Zeit Strijow[3]) in Grosny, wo er im Separator eines mit Gasausnutzung arbeitenden Bohrloches ein wasserklares, zum größten Teil bis 120° siedendes Öl vom spez. Gewicht 0,724 auffand.

---

[1]) Die Filtration der Erdöle und Erdölprodukte durch poröse Schichten wird weiter eingehend besprochen werden.

[2]) Auch vom rein chemischen Standpunkte aus ist eine große Vorsicht bei der Anwendung der Migrationstheorie geboten. Gegen die im Text erwähnte Annahme des Ursprunges des Ssurachany-Erdöls aus dem Erdöl von Bibi-Eybat spricht z. B. der relativ hohe Gehalt des ersteren an aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sonst bei der Filtration zurückgehalten werden; auch der Umstand, daß die Benzinfraktionen des Ssurachany-Erdöles bedeutend schwerer sind, als die entsprechenden des Bibi-Eybatschen Rohöls.

[3]) Petr. Rev. 1910, 303.

Zweiter Abschnitt.

Fabrikation.

A. Destillation.

Die Destillation ist die Hauptgrundlage der Erdölbearbeitung. Die Ausscheidung aller Erdölprodukte aus dem Rohöl geschieht gegenwärtig fast ausschließlich durch Destillation, und wenn die verschiedenen Destillate und Destillationsrückstände, um den Wert der fertigen Produkte zu erlangen, noch den chemischen Prozessen der Raffination unterworfen werden müssen, so hängen doch sowohl der Verlauf und die Kosten dieser Raffinationsprozesse, wie die Güte der fertigen Produkte wesentlich vom Gange der Destillation ab. Die Destillation ist zurzeit auch der kostspieligste Prozeß bei der Fabrikation der meisten Erdölprodukte, so daß hier dem Techniker für seine Bestrebungen zur Verbesserung der ökonomischen Verhältnisse der Erdölindustrie noch ein weites Feld offen steht. Schließlich ist die Destillation auch ein Prozeß, an den sich viele interessante wissenschaftliche Fragen knüpfen, von denen so manche noch ungenügend durchgearbeitet geblieben ist. Ich werde mich daher im folgenden bemühen, die Theorie der verschiedenen Destillationsmethoden sowie die bei der Destillation sich abspielenden Vorgänge möglichst vollständig zu besprechen. Die konstruktiven Fragen werde ich allerdings, dem allgemeinen Plane des Buches gemäß, beiseite lassen.

1. Dampfdestillation.

Unter Dampfdestillation versteht man diejenige Arbeitsweise, bei der die Destillation eines Öles durch Einleiten von Dampf einer anderen Flüssigkeit, gewöhnlich von Wasserdampf, befördert wird. Diese Beförderung äußert sich einerseits in der Beschleunigung des Prozesses, andererseits in der Erniedrigung der Destillationstemperatur. Da die Erdölkohlenwasserstoffe beim Erhitzen, wie wir weiter näher sehen werden, verschiedenartige Zersetzungen erleiden, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur, so ist die Möglichkeit der Erniedrigung der Destillationstemperatur von sehr großer Bedeutung, besonders für die

hochsiedenden Öle. In der Erdölindustrie wird daher die Destillation im allgemeinen nur bei den niedrig siedenden, Benzin- resp. Gasolinfraktionen ohne Wasserdampf ausgeführt, für höhere Fraktionen dagegen (von Kerosin angefangen) zur Dampfdestillation Zuflucht genommen.

Die Ansichten über die Wirkungsweise des Wasserdampfes bei der Destillation sind noch sehr geteilt. Ich werde zuerst diejenige auseinandersetzen und begründen, die ich für richtig halte, dann auch die anderen zu Worte kommen lassen und prüfen.

Vor allem zwei Worte über die Art und Weise, wie man den Wasserdampf zur Wirkung gelangen läßt. Dies geschieht so, daß man am Boden des Destillierkessels durchlöcherte, der Form des Bodens angepaßte Röhren legt und diese mit der Dampfleitung verbindet. Ein vor dem Eintritt des Rohres in den Kessel in die Leitung eingeschaltetes Ventil erlaubt, die Dampfzufuhr genau zu regulieren. Der Wasserdampf tritt somit in das Öl unten in Form von zahlreichen kleinen Blasen ein und steigt sofort nach oben, die ganze Dicke der Ölschicht durchstreifend. Jede Wasserdampfblase stellt nun einen Raum vor, in den hinein eine Verdampfung des seine Wandungen bildenden Öles stattfinden kann; nach dem Gesetze von Dalton spielt die Wasserdampfblase für die Öldämpfe die Rolle eines Vakuums, d. h. kann in sich so viel Öldämpfe aufnehmen, als es der Dampftension des Öles bei der gegebenen Temperatur entspricht. Nehmen wir an, das Öl habe bei der gegebenen Temperatur eine Dampftension von 400 mm Hg und die Verdampfung des Öles gehe außerordentlich schnell vor sich, so daß der Druck der Öldämpfe gleich 400 mm innerhalb der Wasserdampfblase sich momentan beim Eintritt der letzteren in das Öl bilde. Da der Wasserdampf, um aus den Röhrenöffnungen in den Destillierkessel hineintreten zu können, den auf dem Boden des Kessels lastenden Druck zu überwinden hat, muß seine Tension im Moment der Blasenbildung etwas größer sein als der Atmosphärendruck + Gewicht der Ölsäule im Kessel, also z. B. gleich 820 mm Hg. Würde die Wasserdampfblase unausdehnbar sein, so würde in ihr, nach der Sättigung mit den Öldämpfen, der Gesamtdruck 1220 mm Hg betragen (einen ähnlichen Überdruck beobachten wir z. B. beim Öffnen einer mit Äther, Benzin u. dgl. zum Teil gefüllten Flasche). In Wirklichkeit dehnt sich natürlich die Blase aus, bis in ihr der Totaldruck der Wasser- und Öldämpfe auf 760 mm gefallen ist. Ist dies aber geschehen, so beträgt die Partialtension der Öldämpfe in der Blase nicht mehr 400, sondern nur

$$\frac{400 \cdot 760}{1220} = 249 \text{ mm};$$

das Öl muß also, dem Daltonschen Gesetze gemäß, weiter in die Blase hineinverdampfen, bis die Tension seiner Dämpfe wiederum 400 mm erreicht hat. Die Gesamttension innerhalb der Blase steigt somit wieder von 760 auf $760 + (400—249) = 911$ mm, die Blase dehnt sich von neuem aus usw., bis sich schließlich innerhalb der Blase eine Totaltension

von 760 mm, mit Partialtensionen: 400 mm für die Öl- und 360 mm für den Wasserdampf eingestellt haben wird. Mit dieser Zusammensetzung der sie bildenden Dämpfe gelangt die Blase an die freie Oberfläche des Öles, platzt hier und läßt die Dämpfe in den freien Kesselraum und von hier aus in den Kühler strömen[1]). In Wirklichkeit geht natürlich der Prozeß nicht so vor sich, daß erst innerhalb der Blase ein Druck von 1220 mm gebildet wird und nur dann die Blase sich ausdehnt, sondern die Ausdehnung findet kontinuierlich und gleichzeitig mit der Ölverdampfung statt; das Resultat — die Bildung eines Dampfgemisches mit 400 mm Öl- und 360 mm Wasserdampftension — wird aber dadurch nicht geändert.

Bei der soeben durchgeführten Berechnung habe ich angenommen, daß die Ölverdampfung so schnell geschieht, daß die Öldämpfe ihre volle, der gegebenen Temperatur entsprechende Tension zu erreichen Zeit haben, bis die Dampfblase an der freien Oberfläche angelangt ist. Ob dies in Wirklichkeit geschieht, werde ich weiter besprechen. Hier will ich nur betonen, daß die Zusammensetzung des Dampfgemisches, wie sie soeben berechnet worden, die ideale Grenze zugunsten des Ölgehaltes vorstellt. Der dieser Grenze entsprechende prozentualische Gehalt des destillierenden Gemisches an Öl kann leicht berechnet werden, wenn uns das Molekulargewicht (resp. das mittlere Molekulargewicht) des Öles bekannt ist: beträgt es z. B. 300, so ist das Verhältnis des Öles zu Wasser, wie 400.300 zu 360.18, und das destillierende Gewicht enthält ca. 94,9% Öl und 5,1% Wasser.

Die Wirkungsweise des Wasserdampfes läßt sich somit folgendermaßen deuten: die Bildung unzähliger kleiner Wasserdampfblasen bringt eine enorme freie Oberfläche innerhalb der Ölmasse zustande, eine Oberfläche, von der aus eine Verdampfung des Öles von sich geht; die gebildeten Öldämpfe, die an und für sich keine genügende Tension haben würden, um den Atmosphärendruck überwinden, d. h. destillieren zu können, addieren ihre Tension mit der Tension des dazwischen expandierten Wasserdampfes, und da nun die Totaltension des Dampfgemisches den Atmosphärendruck übersteigt, kann sich eine regelrechte Destillation einstellen. Mit anderen Worten: dank der enormen Vergrößerung der Verdampfungsoberfläche und der „Mithilfe" der Wasserdampftension kann eine Destillation des Öles bei Temperaturen vor sich gehen, bei denen die Dampftension des Öles den Atmosphärendruck bei weitem nicht erreicht, die also tief unterhalb der eigentlichen Siedetemperatur des Öles liegen.

Der praktische Erfolg der Dampfdestillation besteht also in der Erniedrigung der Destillationstemperatur, was für die mögliche Vermeidung jeglicher Zersetzung von großer Wichtigkeit ist. Ein anderes

[1]) Damit diese Strömung stattfinde, muß natürlich die Totaltension der Öl- und Wasserdämpfe im Destillierkessel den äußeren Atmosphärendruck um so viel übersteigen, als es zur Überwindung der Bewegungswiderstände in den Kühlern erfordert wird; da dieser Überdruck unter gewöhnlichen Umständen nicht bedeutend ist, rechne ich hier, der Einfachheit halber, mit 760 mm.

Moment kommt noch hier helfend mit. Der Wasserdampf ruft ein äußerst lebhaftes Wallen der ganzen Ölmasse hervor, wodurch jeglicher Stauung und dem Anbrennen der äußeren Ölschichten an den heißen Kesselwandungen vorgebeugt wird; um diesen Effekt zu erhöhen, gibt man den Öffnungen der Dampfröhre eine solche (etwas schräge) Richtung, daß die Dampfstrahlen gegen die Kesselwandungen anprallen und sie gewissermaßen bespülen. Zum Teil vielleicht erstreckt sich diese schützende Wirkung des Wasserdampfes auch auf den Dampfraum des Kessels, indem hier eine kleinere Anzahl Ölmoleküle mit den heißen Kesselwandungen in Berührung kommt.

Sehe ich somit in der Dampfdestillation nichts anderes als eine enorm gesteigerte Verdampfung mit Nachschub der Öldämpfe durch den Druck des Wasserdampfes, so stehen die meisten Autoren auf einem ganz anderen Standpunkte. Am meisten verbreitet ist die letzthin von Gräfe[1]) vertretene Ansicht, nach der wir es bei der Dampfdestillation nicht mit Verdampfen, sondern mit Sieden des Öles zu tun hätten. Wie z. B. Gräfe sich ausdrückt, „beruht die Dampfdestillation darauf, daß sich die Spannungen von Dämpfen, die in entsprechenden Flüssigkeiten nicht löslich sind, addieren, jede Flüssigkeit also nur einen geringeren Druck nötig hat, um im Gemische zu sieden."

Das Wesen der Differenz zwischen dieser Ansicht und der von mir vertretenen wird klar, sobald wir den Unterschied zwischen Verdampfen und Sieden richtig erfassen. Diese beiden Prozesse lassen sich folgendermaßen definieren: das Verdampfen ist Bildung von Dämpfen einer Flüssigkeit (oder auch eines festen Körpers) von ihrer freien Oberfläche aus; das Sieden ist Bildung von Dämpfen einer Flüssigkeit innerhalb ihrer ganzen Masse, gewöhnlich vom Boden aus, wo die Wärmezufuhr am stärksten ist. Verdampfung geht — mit verschiedener Intensität — bei jeder Temperatur vor sich; Sieden erfordert bei gegebenem äußeren Druck eine ganz bestimmte Temperatur, bei der eben die Dampftension der Flüssigkeit dem äußeren, auf der Oberfläche der Flüssigkeit lastenden Druck gleich wird oder, strenger gesagt, diesen Druck um ein ganz weniges übersteigt. Nimmt man daher an, daß bei der Dampfdestillation ein Sieden des Öles stattfindet, so gibt man damit zu, daß der nun auf der Oberfläche lastende Druck entsprechend kleiner geworden, in unserem oben durchgeführten Beispiele also von 760 auf 400 mm gefallen ist. Diese Entlastung soll eben durch die Zufuhr des Wasserdampfes hervorgerufen werden. Wenn man sich aber erinnert, daß nach der kinetischen Gastheorie der Druck eines Gases oder eines Dampfes durch den Anprall seiner Moleküle hervorgerufen wird; daß dieser Druck dem Quadrat der Molekülgeschwindigkeit proportional ist; daß die mittlere Geschwindigkeit der Wasserdampfmoleküle z. B. bei 200° etwa 800 m pro Sekunde erreicht, während die Geschwindigkeit des Wasserdampfstromes in der Destillierblase etwa 25 m pro Sekunde ist, so wird man zugeben müssen, daß die druckentlastende Wirkung der Dampfbewe-

[1]) Petroleum **3**, 1128.

gung minimal ist. Es kann aber von solcher Wirkung nur in bezug auf die Bewegung, nicht auf die Tension des Wasserdampfes die Rede sein; denn für das Öl bleibt sich gleich, ob der freie Raum über seiner Oberfläche mit Luft oder Wasserdampf gefüllt ist, und der Umstand, daß Wasserdampf durch das Öl und durch diesen Raum hindurchstreicht, kann (abgesehen von der soeben zugegebenen minimalen Wirkung) auf das Verhalten der nicht in Berührung mit den Dampfblasen kommenden Ölteilchen keinen Einfluß ausüben. Mit anderen Worten: auch bei der Wasserdampfzufuhr kann eine Verdampfung nur an der freien Oberfläche des Öles[1]), nicht aber in der übrigen Ölmasse stattfinden, d. h. kann sich kein Sieden einstellen, solange nicht die eigene Dampftension des Öles den Atmosphärendruck erreicht hat. Es genügt übrigens, die Dampfdestillation in einem Glaskolben zu beobachten, um sich von der Richtigkeit des Gesagten zu überzeugen; man tauche zu dem Zweck das dampfzuführende Rohr bis etwa in die Mitte der Ölschicht ein; man wird da sehen, daß, während die Destillation ganz flott vor sich geht, keine einzige Dampfblase vom Boden des Kolbens hinaufsteigt.

Es könnte manchem scheinen, daß die Frage, ob die Dampfdestillation eine Verdampfung oder ein Sieden sei, ganz unwesentlich und eigentlich nichts weiter als ein Wortstreit ist. Ich glaube es nicht. Denn erstens ist es immer gut, nicht nur die äußere Seite eines Prozesses, sondern womöglich auch seinen „inneren Mechanismus" zu kennen. Zweitens aber lassen sich auf Grund dieser oder jener Beantwortung der hier gestellten Frage auch verschiedene praktische Schlußfolgerungen ziehen. Besteht die Wirkung des Wasserdampfes in der Verminderung des auf der Öloberfläche lastenden Atmosphärendruckes, so würde es möglich sein, denselben Effekt auch beim Verlegen der Dampfröhren an die freie Oberfläche des Öles zu erreichen, was aber durchaus nicht der Fall ist; die Wirkung des Wasserdampfes auf die Destillation ist vielmehr bei solcher Anordnung sehr schwach; der Wasserdampf kann eben hier nur die an der Oberfläche des Öles sich bildenden Öldämpfe mit sich reißen.

Ein anderer Punkt, wo die Differenz der beiden Ansichten zu verschiedenen Schlußfolgerungen führt, betrifft den Einfluß der Intensität der Heizung auf den Verlauf der Destillation. Wenn eine Flüssigkeit siedet, können wir die Intensität der Heizung in ziemlich weiten Grenzen variieren, wobei die Temperatur der Flüssigkeit, wenn man für die Vermeidung der sogenannten Überhitzung sorgt, fast konstant bleibt; die größere Intensität der Heizung hat ein stärkeres Sieden und eine schnellere Destillation zur Folge und umgekehrt. Ganz anders ist es bei der Dampfdestillation; hier zieht eine stärkere Heizung sofort eine Temperatursteigerung des Öles nach sich, und wenn wir die Destillation, ohne die Temperatur steigen zu lassen, beschleunigen wollen, so können wir es nur auf die Weise erreichen, daß wir gleichzeitig energischer heizen und

[1]) Zur freien Oberfläche der Öle sind aber natürlich auch die die Dampfblasen begrenzenden Flächen zu zählen!

entsprechend größere Mengen Wasserdampf durch das Öl streichen lassen: dann erst wird die in erhöhtem Maße zugeführte Wärme zur Verdampfung des Öles ohne Temperatursteigerung verbraucht werden können. Und umgekehrt: bleibt bei der Dampfdestillation die Intensität der Heizung unverändert, so zieht eine erhöhte Dampfzufuhr ein Fallen, eine verminderte Dampfzufuhr ein Steigen der Temperatur des Öles nach sich; denn im ersten Falle steigt die Intensität der Verdampfung, und ein größerer Teil der zugeführten Wärme wird in Form von latenter Wärme der Öldämpfe gebunden; im zweiten — geht die Verdampfung zurück, und ein größerer Teil der Wärme wird zur Temperaturerhöhung des flüssigen Öles verbraucht.

Wie ich schon oben bemerkt habe, ist die vollständige Sättigung der Wasserdampfblasen mit Öldämpfen nur ein idealer Grenzfall; um die Praxis möglichst nahe dieser Grenze zu bringen, wüßte die Siedetheorie der Dampfdestillation folgerichtig nur ein Mittel zu empfehlen — ein stärkeres Erhitzen, da eben dadurch das Sieden intensiver wird. Wenn man aber eine Temperatursteigerung vermeiden will, so ist auf diesem Wege nichts zu erreichen; umgekehrt: wir würden dann gezwungen sein, die Dampfzufuhr zu verstärken, wodurch die Sättigung natürlich sich noch unvollständiger gestalten müßte. Die von mir vertretene Ansicht findet dagegen den Ausweg, in einer möglichst weitgehenden Vergrößerung der verdampfenden Oberfläche, also z. B. in der Zerstäubung des Ölgutes u. dgl., worauf verschiedene Destillationsverfahren tatsächlich hinzielen[1]).

Der berühmte Schöpfer der russischen Schmierölindustrie, V. Ragosin, hat bei der Beurteilung der Wirkungsweise des Wasserdampfes ein anderes Moment hervorgehoben: die saugende, vakuumbildende Wirkung der Dampfblasen, analog z. B. der bekannten Körtingschen Düse. Wenn man aber bedenkt, daß im Körtingschen Vakuumapparat ein Arbeitsdruck von 50 Pfund nötig ist, um ein Vakuum von ca. 600 mm Hg hervorzurufen, so werden wir den mit einem Überdruck von etwa 2 Pfund aus den Rohröffnungen austretenden und in ihrem Auftriebe durch die Ölschicht sofort gehemmten Dampfblasen keine irgendwie bedeutende saugende Kraft zuerteilen dürfen. Wie leicht man aber aus irrigen theoretischen Ansichten zu falschen praktischen Schlußfolgerungen gelangt, zeigt die von Ragosin auf Grund seiner Annahme der Saugwirkung aufgestellte Forderung, daß die Temperatur des Wasserdampfes stets unterhalb derjenigen des Öles liege; der Dampf erwärme sich dann während seines Durchganges durch die Ölschicht, d. h. seine Blasen expandieren sich, wodurch ihre saugende Wirkung verstärkt werden soll! In Wirklichkeit läßt sich von einem derartigen günstigen Einfluß der niedrigen Temperatur des Wasserdampfes gar nichts merken.

Die Zuhilfenahme von Wasserdampf gibt uns die Möglichkeit,

---

[1]) Vgl. z. B. die Verfahren von Adiassewitch, Seidenschnur, Koehn u. a. in Singers „Technologie des Erdöls".

Öle bei Temperaturen zu destillieren, die tief unter ihren Siedetemperaturen liegen. Von dem Punkte an, wo das Öl sichtbare Dämpfe zu entwickeln beginnt, und bis zu seinem Siedepunkt können wir eine beliebige Temperatur als Destillationstemperatur wählen, und die praktische Wahl hat sich nur nach zwei Punkten zu richten: einerseits ist es gut, um Zersetzungen zu vermeiden, bei möglichst niedriger Temperatur zu destillieren; andererseits ist der Verbrauch an Wasserdampf um so kleiner, je höher die Temperatur. Wenn wir beim idealen Grenzfalle bleiben, so enthält das von der Oberfläche austretende Wasseröldampfgemisch. wie oben gezeigt wurde, so viel Öldampf, daß es der Dampftension des Öles bei der betreffenden Temperatur entspricht, das übrige ist Wasser. Ist uns die Dampftensionskurve eines Öles bekannt, so können wir die theoretische Zusammensetzung des Ölwasserdampfgemisches für jede Temperatur berechnen. Gewöhnlich ist es in der Praxis nicht der Fall, und man sucht einfach den Wasserdampfverbrauch auf das Minimum zu reduzieren, d. h. läßt die Temperatur des Öles so hoch steigen, als es eben noch ohne zu starke Zersetzung geht. Da das Erdöl kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch sehr zahlreicher Körper ist, so bleibt natürlich seine Dampftension während der Destillation bei gleichbleibender Temperatur nicht konstant, sondern nimmt stetig ab. Die Dampfdestillation des Erdöls kann daher auf dreierlei Weise geführt werden: 1. isothermisch, d. h. durch Einhalten einer konstanten Temperatur — dann nimmt der Ölgehalt im Ölwasserdestillat stetig, und zwar schnell ab, d. h. der Wasserdampfverbrauch, bezogen auf einen Gewichtsteil des abdestillierten Öles, nimmt für höhere Fraktionen stark zu; 2. durch Einhalten eines konstanten Gewichtsverhältnisses von Wasser zum Öl — dann nimmt die Temperatur während der Destillation schnell zu, und bei höheren Fraktionen treten leicht Zersetzungen ein; 3. durch allmähliches Steigen sowohl der Temperatur wie des Wasserverbrauchs — dies ist die übliche Arbeitsweise in der Praxis. So wird z. B. in Baku meist so destilliert, daß der Wasserdampfverbrauch für Kerosin ca. 25% (vom Kerosingewicht), für leichte Schmieröle ca. 50%; für Zylinderöle 100% und mehr beträgt, während die Temperatur innerhalb der Flüssigkeit von 150 bis ca. 400° steigt. Ich will aber noch einmal ausdrücklich betonen, daß wir Zylinderöle auch bei niedrigeren Temperaturen oder mit kleinerem Wasserdampfverbrauch abdestillieren können—falls wir im ersten Falle einen größeren Wasserdampfverbrauch, im zweiten — eine höhere Temperatur mit in Kauf nehmen wollen.

Eine interessante, wissenschaftlich bisher noch gar nicht untersuchte Frage der Dampfdestillation ist die, auf welche Temperatur der Wasserdampf vor seinem Eintritt in den Destillierkessel überhitzt werden soll. Daß eine Überhitzung überhaupt nötig ist, wird allgemein anerkannt; denn erstens ist beim gesättigten Dampf immer die Gefahr da, daß er verflüssigtes Wasser mit sich in den Kessel hineinbringt, das hier dann momentan verdampft und dadurch sogenannte Überwürfe des Öles und selbst Explosionen verursachen kann; zweitens würde ein

gar nicht oder nur sehr schwach überhitzter Wasserdampf das Öl im Kessel unnützerweise abkühlen. Theoretisch kommen aber hier noch zwei Punkte in Betracht. Je heißer der Wasserdampf, um so größer ist unter gleichem Drucke das Volumen seiner Gewichtseinheit, d. h. um so kleiner das Gewicht eines gegebenen Volumens; da aber bei der Wirkung des Wasserdampfes beim gleichen Druck nur sein Volumen und nicht das Gewicht in Betracht kommt (eine Blase bestimmter Größe kann, unabhängig von ihrem Gewicht, eine bestimmte Menge Öldampf in sich aufnehmen), so muß der Verbrauch an Wasserdampf ceteris paribus mit steigendem Grade seiner Überhitzung abnehmen. Zweitens muß mit steigender Temperatur des Wasserdampfes die Geschwindigkeit, mit der die Ölmoleküle in die Dampfblase hineindiffundieren, zunehmen[1]), d. h. die Zusammensetzung des Wasserdampfgemisches sich dem idealen Grenzfalle nähert. Von beiden Gesichtspunkten aus ist somit zu erwarten, daß eine und dieselbe Menge Wasserdampf um so größere Arbeit leistet (d. h. um so mehr Öl mit sich nimmt), je höher sein Überhitzungsgrad ist. Andererseits sind von sehr hohen Überhitzungsgraden auch manche praktische Übelstände zu befürchten, so z. B. der Angriff der Rohrleitungen durch Einwirkung des stark überhitzten Wasserdampfes auf Eisen; solcher Angriff ist an den Rohrleitungen der mit Überhitzung arbeitenden Dampfmaschinen (also bei Temperaturen von etwa 300 bis 350°) wiederholt konstatiert worden. Im allgemeinen läßt man den Wasserdampf (wenigstens in Baku) nicht über 250° überhitzen.

2. Vakuumdestillation.

Ein zweites Hilfsmittel, das auf die Destillation fördernd wirkt, ist sogenanntes Vakuum oder, besser gesagt, Verminderung des äußeren Druckes. Da das Sieden einer Flüssigkeit sich dann einstellen kann, wenn ihre Dampftension den äußeren, auf der Oberfläche der Flüssigkeit lastenden Gasdruck um ein geringes übersteigt, so versteht sich von selbst, daß die Siedetemperatur um so mehr fällt, je geringer dieser Druck, oder wie man sich gewöhnlich ausdrückt, je stärker das Vakuum ist. Die Erniedrigung der Siedetemperatur für eine bestimmte Abnahme des äuße-

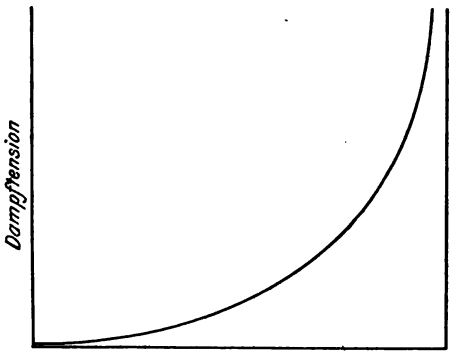


Fig. 2.

[1]) Der Diffusionskoeffizient D_t eines Gases oder Dampfes relativ zu einem und demselben Medium bei der Temperatur t^0 ist gleich $D_0\,(1 + t/273)^m$, wo m sowohl von der Natur des diffundierenden Dampfes, wie von dem Medium abhängt.

ren Druckes ist aber auch bei einer und derselben Flüssigkeit nicht für alle Druckgebiete konstant, sondern nimmt mit fallendem Drucke stark zu. Dieses läßt sich aus dem Verlaufe der sogenannten Dampftensionskurven leicht verstehen. Trägt man nämlich auf der Abszissenachse die Temperaturen, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Dampftensionen einer Flüssigkeit auf, so erhält man zwar für verschiedene Flüssigkeiten sehr verschiedene, zum Teil sogar sich durchkreuzende Kurven, die aber insofern einen und denselben charakteristischen Verlauf zeigen, als sie alle gegen die Abszissenachse sehr stark gewölbt sind. Man ersieht daraus, daß bei kleinen Drucken das Steigen der Dampftension mit wachsender Temperatur sehr schwach, bei hohen Drucken dagegen sehr stark ist. Daraus aber folgt umgekehrt, daß die Erniedrigung der Siedetemperatur bei der Abnahme des äußeren Druckes um einen und denselben Betrag bei höheren Drucken viel schwächer ist als bei den niedrigen, und daß diese Erniedrigung bei sehr kleinen Drucken ganz enorm sein muß. So z. B. fand Krafft[1]) für das n-Heptadekan folgende Werte für Siedepunkte unter verschiedenen Drucken:

Druck	Siedetemperatur
760 mm Hg	303°
100 „	223°
50 „	201,5°
30 „	187,5°
20 „	177°
10 „	161°
Kathodenlichtvakuum	81°

Die Druckerniedrigung von nur 10 mm Hg hat somit bei der äußersten Evakuierung die Siedetemperatur um denselben Betrag sinken lassen, wie die Verminderung des Atmosphärendruckes um 660 mm Hg, d. h. war 66 mal effektiver! Mit Hilfe eines solchen äußersten Vakuums gelang es Krafft, nicht nur viele sehr hochsiedende organische Körper, sondern sogar solche Metalle wie Kupfer zu destillieren.

Wie ich soeben sagte, sind die Dampfspannungskurven verschiedener Flüssigkeiten im allgemeinen sehr verschieden und lassen sich nicht einem allgemeinem Gesetze unterwerfen. Vergleicht man aber nur chemisch verwandte Körper — wie wir sie in den Kohlenwasserstoffen der Erdöle vor uns haben —, so kann meist mit genügender Annäherung von einer von Dühring aufgestellten Formel

$$\frac{t'_a - t_a}{t'_b - t_b} = \mathrm{K}.$$

[1]) Berichte **1896**, S. 1317. Als Kathodenlichtvakuum bezeichnet Krafft jene höchsten Stufen der Verdünnung (etwa 1.10^{-6} Atm.), bei denen die Erscheinungen des Kathodenlichtes auftreten. Da aber das Vakuum in diesen Versuchen erst hinter dem Kühler gemessen wurde, so muß der Druck im Destillierkolben selbst, wie Rechenberg (Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation S. 485ff.) nachweist, größer gewesen sein.

Gebrauch gemacht werden, wo t_a' und t_a die Siedetemperaturen der einen, t'_b und t_b der anderen Flüssigkeit bei den Drucken p' resp. p bezeichnen und K eine Konstante ist. Werden die Temperaturen in Graden der absoluten Skala gerechnet, so nimmt die Dühringsche Regel, wie Ramsay und Joung gezeigt haben, eine bequemere Form an:

$$\frac{T'_a - T_a}{T'_b - T_b} = \frac{T_a}{T_b}$$

Diese Formel erlaubt, die Siedetemperaturen einer Flüssigkeit für einen beliebigen Druck zu berechnen, wenn nur ihre Siedetemperatur für einen einzigen bestimmten Druck bekannt ist und man außerdem über die Dampfspannungskurve irgendeiner anderen, dieser Flüssigkeit chemisch nahestehenden Verbindung verfügt.

Für Kohlenwasserstoffe (und somit auch Erdöle und Erdölfraktionen) kann man sich z. B. der von Joung und Thomas[1]) gut untersuchten Dampfspannungskurve des n-Oktans bedienen, deren einzelne Werte folgende sind:

Dampfspannung	760	100	50	30	20	10	5 mm Hg
Temperatur[2]) .	125,8°	65,6°	50,2°	39,3°	31,3°	19,1°	7,7°
Erniedrigung der Siedetemperatur		60,2°	75,2°	86,5°	94,5°	106,7°	118,1°

Um die Anwendbarkeit der Formel von Ramsay-Joung zu illustrieren, wollen wir z. B. die Siedetemperaturen des n-Nonadekans für verschiedene Drucke berechnen. Die Siedetemperatur des n- Nonadekans bei 760 mm ist 330° oder im absoluten Maße 603°. Das Verhältnis zur absoluten Siedetemperatur des Oktans ist somit rund 1,5; in diesem Verhältnis müssen somit auch die Erniedrigungen der Siedetemperaturen des Nonadekans und des Oktans für dieselben Druckabnahmen zueinander stehen, und es lassen sich nun folgende Werte für die Siedetemperaturen des Nonadekans berechnen:

Druck	760	100	50	30	20	10 mm Hg
Siedetemperatur berechnet		240°	216°	200°	188°	170°
„ gefunden. .	330°	248°	226°	212°	200°	178°

Wie man sieht, stehen die berechneten Werte den von Krafft direkt gefundenen ziemlich nahe. Eine, jedenfalls nicht schlechtere Übereinstimmung mit der Berechnung ergibt sich auch für Kohlenwasserstoffe anderer Reihen. Wir können daher auch für verschiedene Erdölfraktionen den Einfluß verschiedener Vakuumgrade auf die Siedetemperatur annähernd berechnen:

---

[1]) Journ. chem. Soc. **1900, 77,** 1145.
[2]) In gewöhnlicher Skala ausgedrückt.

Siedetemperatur der Fraktion unter Atmosphärendruck:	200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°
Erniedrigung der Siedetemperatur für Druck von:							
100 mm Hg	71°	78,9°	86,4°	93,9°	101,4°	108,9°	116,4°
50 „	89,1°	98,6°	108°	117,3°	126,5°	135,7°	144,9°
30 „	102,5°	113,4°	124,2°	135°,	145,8°	156,6°	167,4°
20 „	112°	123,9°	135,7°	147,5°	159,3°	171,1°	182,9°
10 „	126,4°	139,8°	153,2°	166,6°	180°	193,4°	206,8°
5 „	139,9°	154,8°	169,6°	184,4°	199,2°	214°	228,8°

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß mit Hilfe eines guten Vakuums die Destillationstemperatur, besonders der hochsiedenden Öle, ganz enorm heruntergedrückt werden kann. Trotzdem scheint eine solche Arbeitsweise — d. h. Destillation ohne Wasserdampf, nur in hohem Vakuum — bisher keinen Eingang in die Erdölindustrie gefunden zu haben. Dieses läßt sich aus verschiedenen Gründen erklären. Vor allem hat man konstruktive Schwierigkeiten zu berücksichtigen: denn einerseits ist es gar nicht leicht, in großen Destillierkesseln mit ihren Systemen von Dephlegmatoren (s. u.) und Kühlern ein hohes Vakuum zu unterhalten; mit einem mäßigen läßt sich aber nicht viel erreichen. Zweitens hat man die Gefahr des Anbrennens der Öle an den heißen Kesselwandungen zu befürchten, eine Gefahr, der bei der Dampfdestillation durch die energische Bewegung des Öles durch den Dampf selbst vorgebeugt wird; bei reiner Vakuumdestillation wären dagegen spezielle Vorrichtungen zur Vermeidung solchen Anbrennens unbedingt nötig. Und schließlich hat man mit Schwierigkeiten zu rechnen, die in den physikalischen Eigenschaften der Öldämpfe wurzeln. Ich meine in erster Linie die große innere Reibung der Dämpfe der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, dann eben ihre schlechte Wärmeleitfähigkeit. Der erste Umstand erschwert das Entweichen der Dämpfe aus dem Destillierkessel und wirkt stark verlangsamend auf die Destillation. Der zweite erschwert die Verflüssigung der Dämpfe und macht eine Vergrößerung der Kühloberfläche nötig.

3. Kombinierte Destillation mit Wasserdampf und Vakuum.

Die beiden bisher einzeln analysierten Hilfsmittel zur Beförderung der Destillation — Wasserdampf und Vakuum — können auch gleichzeitig benutzt werden. Vom Standpunkte der oben entwickelten Ansichten ist der Mechanismus der kombinierten Vakuum-Wasserdampfdestillation folgendermaßen zu deuten. Es sei T die maximale Temperatur, die wir aus Rücksicht auf mögliche Zersetzungen nicht über-

schreiten wollen; p die dieser Temperatur entsprechende Dampftension des Öles und M sein Molekulargewicht. Destillieren wir mittels Wasserdampf beim Atmosphärendruck, so ist die ideale Zusammensetzung des destillierenden Öl-Wassergemisches, wie oben gezeigt wurde:

$$pM \text{ Öl} + (760 - p)\ 18 \text{ Wasser},$$

oder es werden pro 1 Teil destillierten Öles $\frac{(760 - p)\ 18}{pM}$ Teile Wasserdampf verbraucht.

Läßt man jetzt den inneren Gesamtdruck im Destillationskessel auf P heruntersinken, so wird die Zusammensetzung des destillierenden Öl-Wassergemisches gleich

$$pM \text{ Öl} + (P - p)\ 18 \text{ Wasser},$$

oder pro 1 Teil Öl destillieren $\frac{(P - p)\ 18}{pM}$ Teile Wasser mit; der Wasserdampfverbrauch verringert sich somit um $\frac{(760 - p)\ 18}{pM} - \frac{(P - p)\ 18}{pM} = \frac{18\ (760 - P)}{pM}$ Teile pro 1 Teil Öl. Wir sehen daraus, daß man durch Benutzung des Vakuums am Wasserdampf um so mehr spart, je größer das Vakuum (was selbstverständlich ist) und je geringer die eigene Dampftension des Öles, d. h. je niedriger die Temperatur, bei der destilliert werden soll.

Hat man umgekehrt den Wasserdampfverbrauch fixiert, so läßt sich durch gleichzeitiges Vakuum die Destillationstemperatur entsprechend erniedrigen. Die Durchrechnung dieses Falles ist etwas komplizierter, lohnt aber der Mühe in Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes. Ich nehme an, wir fixieren den Dampfverbrauch mit a Teilen pro 1 Teil Öl, dessen Molekulargewicht M beträgt. Geschieht die Destillation unter Atmosphärendruck, so entspricht die angenommene Zusammensetzung des Öl-Wasserdampfgemisches den Partialdrucken:

$$\left(760 \cdot \frac{1}{M}\right) : \left(\frac{1}{M} + \frac{a}{18}\right) = 760 \cdot \frac{18}{18 + aM} \text{ mm Hg für Öldampf}$$

$$\left(760 \cdot \frac{a}{18}\right) : \left(\frac{1}{M} + \frac{a}{18}\right) = 760 \cdot \frac{aM}{18 + aM} \text{ mm Hg für Wasserdampf.}$$

Wird gleichzeitig mit Wasserdampf und unter vermindertem Druck P mm Hg destilliert, wobei der Dampfverbrauch relativ zum destillierten Öl wiederum auf a fixiert bleibt, so berechnet sich die Partialtension der Öldämpfe ganz analog zu

$$\left(P \cdot \frac{1}{M}\right) : \left(\frac{1}{M} + \frac{a}{18}\right) = P \cdot \frac{18}{18 + aM},$$

d. h. kann die Destillationstemperatur um so niedriger, als ohne Mithilfe des Vakuums, gehalten werden, als es dem Sinken der Öldampf-

tension von $760 \cdot \frac{18}{18 + aM}$ auf $\frac{P \cdot 18}{18 + aM}$ mm Hg entspricht. Ich will nun diese Rechnung mit einem konkreten Beispiele illustrieren. Ich nehme an, wir wollen ein Öl abdestillieren, dessen mittleres Molekulargewicht 400 beträgt und dessen Dampftension den Atmosphärendruck erst bei 500° erreichen würde; wir hätten uns außerdem vorgenommen, auf einen Teil Öldestillats 5 Teile Wasserdampf zu verbrauchen. Soll die Destillation unter Atmosphärendruck geschehen, so muß die Tension der Öldämpfe zum mindesten $760 \cdot \frac{18}{18 + 5 \cdot 400} = 6{,}7$ mm Hg erreichen, wozu (wie es sich aus den Versuchen von Krafft schätzen läßt) die Temperatur von etwa 300° erforderlich ist. Wird dagegen mit einem guten Vakuum, z. B. unter Druck von 50 mm Hg gearbeitet, so fällt die erforderliche Öldampftension auf $50 \cdot \frac{18}{18 + 5 \cdot 400} =$ ca. 0,4 mm Hg. Berücksichtigen wir die oben erwähnten Einwände Rechenbergs gegen die von Krafft gemachte Schätzung seines Kathodenlichtvakuums, so werden wir annehmen dürfen, daß die Tension von 0,4 mm nicht mehr sehr weit von derjenigen ist, die in den Krafftschen Versuchen im Innern des Destillationskolbens herrschte; mit anderen Worten, es ist zu erwarten, daß das Herunterdrücken der zur Destillation erforderlichen Öldampftension von 6,7 auf 0,4 mm eine sehr bedeutende, den von Krafft beobachteten schon nahe kommende Temperaturniedergang zur Folge haben muß, d. h. daß das Öl nicht weit über 210° destillieren wird[1]). Da nun, bekanntlich allerlei Zersetzungen um so leichter sich einstellen, je komplizierter der Molekularbau, so kann eine Erniedrigung der Destillationstemperatur von 300° auf etwa 210° oder selbst 220° von sehr großer Bedeutung werden. Würde man aber denselben Effekt nur mit Hilfe von Wasserdampf, ohne Vakuum, erreichen wollen, so müßte man den Verbrauch an Wasserdampf, wie eine leicht zu machende Berechnung zeigt, auf 85 Teile pro 1 Teil Öl steigen lassen. Die kombinierte Anwendung von Wasserdampf und energischem Vakuum scheint bisher in der Erdölindustrie und überhaupt in der Technik keine irgendwie bedeutende Verbreitung gefunden zu haben. Interessante Laboratoriumsversuche in dieser Richtung führte vor mehreren Jahren Steinkopf[2]) aus; es gelang ihm z. B. Anilin (Sdp. 184°) mittels Wasserdampf unter einem Druck von 20 mm Hg bei 23°, Nitrobenzol (Sdp. 208°) unter einem Druck von 19 mm bei 22,5° zu destillieren.

Bei dieser Arbeitsweise fallen alle Schwierigkeiten, die oben der Arbeit im äußersten Vakuum entgegengehalten wurden, ganz oder zum großen Teil weg. Denn ein Vakuum von 30 bis 50 mm Hg läßt sich auch in der Technik erreichen; ein energisches Umrühren des Öles durch

[1]) Diese Berechnung stimmt übrigens sehr gut mit den sofort mitzuteilenden Resultaten Steinkopfs und läßt sich auch aus jenen Versuchen mit Hilfe der Dühring-Ramsay-Youngschen Regel ableiten.

[2]) Chem.-Ztg. 1908, 1083.

Wasserdampf verhütet das Anbrennen; die Bewegung der schweren Öldämpfe in den Kühlrohren wird durch den Wasserdampf beschleunigt und die Wärmeleitung des Dampfgemisches erhöht. Allerdings ist hier eine sehr energische Kühlung der abgehenden Dämpfe die notwendige Bedingung dafür, daß der nötige Grad der Evakuierung im Innern des Kessels überhaupt erreicht wird. Zu berücksichtigen ist, daß die eigene Dampftension des Wassers bei 15° 12,7 mm, bei 20° 17,4 mm, bei 25° 23,5 mm und bei 30° 31,5 mm Hg beträgt und daß die Temperatur des im Kühler kondensierten Destillats praktisch wenigstens um 10 bis 20° die Temperatur des Kühlwassers übersteigt; da nun die Dampftension des Wassers im Innern des Destillationssystems jedenfalls erhalten bleibt (die Dampftension der hochsiedenden Öle bei niedriger Temperaturen ist natürlich zu vernachlässigen), so kann von einer wirklich erfolgreichen Anwendung der Dampfvakuumdestillation nur dort die Rede sein, wo recht kaltes Kühlwasser zur Verfügung steht.

Sehr verbreitet dagegen ist die kombinierte Destillation der höheren Erdölfraktionen mit Wasserdampf und schwachem Vakuum (z. B. unter Druck von etwa 700 bis 740 mm Hg). Die Ansichten, die über die Wirkung solcher Arbeitsweise herrschen, sind noch recht unklar. Bedeutende Wasserdampfökonomie oder Temperaturerniedrigung sind da nicht zu erwarten. Der Nutzen des schwachen Vakuums wird, wie es scheint, darin zu suchen sein, daß der Strom der Wasseröldämpfe aus dem Kessel in den Kühler dadurch beschleunigt wird; allerdings würde man mit einem entsprechend (d. h. etwa 5 bis 10%) größeren Wasserdampfverbrauch denselben Erfolg erzielen müssen. Vielleicht kommt hier auch die absaugende Wirkung auf die bei der Destillation der höheren Fraktionen stets auftretenden Zersetzungsgase in Betracht.

4. Destillation mit Benzindampf, inerten Gasen u. dgl.

Es würde sich wohl kaum lohnen, die verschiedenen Vorschläge zum Ersatz von Wasserdampf bei der Destillation von Erdölprodukten durch andere Dämpfe und Gase einzeln zu besprechen. Die Wirkungsweise dieser Agenzien ist wesentlich dieselbe, wie die des Wasserdampfes, und eine weitere Verbreitung scheint keiner dieser Vorschläge gefunden zu haben. Wenn ich mich dabei dennoch etwas aufhalte, so geschieht es hauptsächlich in der Absicht, in diesem Zusammenhange die für die Destillation sehr wichtige Frage der Verdampfungsgeschwindigkeit zu besprechen.

Das Gesetz von Dalton, das allen vorhergehenden Betrachtungen über die Dampfdestillation zugrunde gelegt wurde, ist ein statisches Gesetz und, als solches, bezieht sich nur auf die Gleichgewichtszustände. Für diese Zustände sagt es aus, daß eine bestimmte Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur in den umgebenden Raum von bestimmten Dimensionen immer eine und dieselbe Menge Dampf abgibt, unabhängig davon, ob es ein leerer Raum ist, oder ob bereits irgendwelche andere Dämpfe oder Gase sich in diesem Raume befinden. Mit welcher

Geschwindigkeit diese Dampfabgabe geschieht, davon sagt das Daltonsche Gesetz gar nichts. Für die Dampfdestillation ist aber die Geschwindigkeit der Verdampfung von eminenter Bedeutung, denn nur dann, wenn sie so groß ist, daß die die Flüssigkeit durchstreifenden fremden Dampf- oder Gasblasen Zeit hätten, die ihnen nach dem Daltonschen Gesetz zukommende Menge Dampf in sich aufzunehmen, nur dann kann von einer vollständigen Ausnutzung dieses fremden Dampfes resp. Gases gesprochen werden. Bei der gewöhnlichen Wasserdampfdestillation, wenigstens so wie sie in Baku geführt wird, ist dieses, wie ich a. a. O. gezeigt habe[1]), bei weitem nicht der Fall. Die praktische Bedeutung einer größeren Verdampfungsgeschwindigkeit würde aber nicht nur in der Ersparnis am fremden Dampf resp. Gas, sondern auch in der Beschleunigung des ganzen Destillationsprozesses liegen.

Die Frage über die Geschwindigkeit der Verdampfung verschiedener Flüssigkeiten unter verschiedenen Bedingungen ist bisher leider noch sehr wenig untersucht worden. Nach der Auffassung von Stefan[2]) ist „unmittelbar an der Oberfläche der Flüssigkeit der Raum als mit Dampf gesättigt zu betrachten und ist die Flüssigkeit imstande, jederzeit so viel Dampf zu entwickeln, als davon fortdiffundiert". Die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit würde somit nur vom Diffusionsvermögen ihres Dampfes abhängen. Nun kann aus der kinetischen Gastheorie gefolgert werden und ist durch Untersuchungen von Winkelmann u. a. direkt nachgewiesen, daß einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Dämpfe ceteris paribus mit der Zunahme ihres Molekulargewichtes abnimmt, andererseits die Diffusion von Dämpfen einer und derselben Flüssigkeit um so schneller vor sich geht, mit je leichterem Gas der Raum, in den hinein die Diffusion stattfindet, gefüllt ist. Man muß somit erwarten, daß auch bei der Dampfdestillation von Erdölprodukten die Verdampfung dieser um so schneller vor sich geht, d. h. die Ausnutzung des fremden Dampfes oder Gases als Destillationserleichterer um so vollständiger, je kleiner das Molekulargewicht der letzteren ist. Versuche über diese interessante Frage sind in der Literatur nicht bekannt geworden. Man kann aber als sicher annehmen, daß Wasserstoff als das weitleichteste Gas die Verdampfung von Erdölprodukten am meisten befördern würde. Auch Methan wird sich wohl dazu eignen, und in Nordamerika, wo bekanntlich dieses Gas als Erdgas

---

[1]) Petroleum 4, 618. Bei der Untersuchung der betr. Verhältnisse auf der Fabrik der Gebr. Nobel in Baku habe ich nämlich folgendes gefunden. Die Temperatur des Masuts im letzten Kessel der Kerosinfabrik war ca. 340°; die Destillation dieses Masuts ohne Wasserdampf trat bei dieser Temperatur bei Erniedrigung des Druckes um 410 mm Hg ein, d. h. ist die Dampftension des Masuts bei 340° gleich ca. 350 mm Hg. Das mittlere Molekulargewicht des aus dem betreffenden Kessel destillierenden Solaröls ist zu ca. 250 zu schätzen. Die theoretisch zum Abtreiben dieses Öles nötige Menge Wasserdampf würde somit $\frac{410 \cdot 18}{350 \cdot 250}$ = ca. 9% vom Ölgewicht betragen, während man in Wirklichkeit auf dieser Stufe der Destillation ca. 30% Dampf verbraucht.

[2]) Ber. Wien. Akad. Wiss. 1879, 68, 385.

besonders reichlich vorkommt, scheint man sich seiner statt Wasserdampf tatsächlich zur Destillation von Erdölprodukten zu bedienen[1]). Von Kohlensäure dagegen ist eine verdampfungsbeschleunigende Wirkung nicht zu erwarten, und dieses Gas würde zum Ersatz von Wasserdampf eventuell nur vom Standpunkte der größeren Billigkeit (z. B. als Rauchgas) in Betracht kommen.

Etwas abseits von den Verfahren, die den Ersatz des Wasserdampfes durch dieses oder jenes Gas empfehlen, steht dasjenige von Ragosin[2]), der sich zur Beförderung der Destillation von Erdölprodukten des Benzindampfes bedient. Zur theoretischen Begründung dieses Verfahrens haben sowohl Ragosin selbst wie auch andere Autoren die Annahme gemacht, daß man hier mit einer lösenden Wirkung des Benzindampfes auf Erdölkohlenwasserstoffe zu tun hätte; im Gegensatz zu diesen sollen sich die Asphaltstoffe der Erdöle, sowie Protoparaffine durch den Benzindampf nicht lösen lassen[3]). Während also das Durchleiten von Wasserdampf nur ein Herunterdrücken der Destillationstemperatur und eine schnelle Abfuhr der sich bildenden Öldämpfe aus der Blase in den Kühler bewirkt, soll man bei der Anwendung von Benzindampf gleichzeitig ein Herauslösen der wertvollen Kohlenwasserstoffe unter Zurücklassung von Asphalt- u. dgl. Stoffen erzielen. Diese Erklärung muß nun mit größtem Zweifel aufgenommen werden. Sie würde einer Verneinung des Daltonschen Gesetzes für diesen Fall gleichkommen, denn mit ihr behauptet man, daß Benzindampf nicht nur so viel Öldämpfe in sich aufnimmt, wie es der Dampfspannung des gegebenen Öles bei betreffender Temperatur entspricht, sondern viel mehr. Nun ist es allerdings wahr, daß das Daltonsche Gesetz kein ganz strenges ist und kleine Abweichungen zuläßt; es sind aber für gewöhnlich eben nur sehr kleine Abweichungen, die gewiß nicht ausreichen, um die von Ragosin für sein Verfahren behaupteten Vorteile zu erklären. Größere Abweichungen vom Daltonschen Gesetz sind nur bei sehr hohen Drucken beobachtet worden; wie Villard[4]) nämlich gefunden, läßt sich z. B. Paraffin in Methan oder Äthylen bei einem Druck über 150 Atmosphären schon bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich bedeutenden Mengen auflösen, verdampft also unvergleichlich intensiver, als es seiner sonstigen Dampftension bei gewöhnlicher Temperatur entspricht; beim Nachlassen des Druckes scheidet er sich in glänzenden Blättchen wieder aus. Diese merkwürdige Beobachtung wäre der einzige Anhaltspunkt für denjenigen, der die Ragosinsche Annahme nicht für ganz unmöglich erklären möchte; und es wäre gewiß interessant, das Daltonsche Gesetz für den uns beschäftigenden Fall direkt zu prüfen.

---

[1]) Vgl. z. B. das Verfahren von Wells-Wells, Petroleum **3**, 1018.

[2]) „Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Erdölen verschiedener Provenienz", **1899**. Ähnliche Vorschläge sind übrigens auch von anderen Autoren gemacht worden.

[3]) Vgl. z. B. S. Aisinmann, die destruktive Destillation in der Erdölindustrie, S. 34.

[4]) Journ. phys. **1896**, **5**, 453.

Eine andere Frage ist es, ob nicht der Ersatz von Wasser- durch Benzindampf die Geschwindigkeit der Verdampfung von schweren Schmierölkohlenwasserstoffen (um diese handelt es sich beim Ragosinschen Verfahren in erster Linie) beschleunige. Allerdings läßt das bedeutend größere mittlere Molekulargewicht des Benzins gegenüber Wasser erwarten, daß die Diffusion der Öldämpfe in Benzinatmosphäre langsamer als in den Wasserdampf hinein vor sich gehe. Es scheint aber, daß die oben zitierte Auffassung Stefans, wonach die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit nur durch das Diffusionsvermögen ihrer Dämpfe bedingt sein soll, nicht immer zutrifft. So hat Phookan[1]) bei der Untersuchung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Propylalkohol gefunden, daß diese sich in verschiedenen Gasen den theoretischen Erwartungen gemäß verändert, also in Wasserstoff größer ist, als in Luft, in dieser größer als in Kohlensäure. Dagegen erwies sich die Verdampfungsgeschwindigkeit desselben Alkohols in Atmosphären von Flüssigkeitsdämpfen von sehr verschiedenen Molekulargewichten (wie Methylalkohol mit Molekulargewicht 32 und Tetrachlorkohlenstoff mit Molekulargewicht 154) nahezu gleich, und zwar verdampfte der Alkohol in der Tetrachlorkohlenstoffatmosphäre schneller als in der Luft. Es ist daher möglich, daß Schmieröle sich in der Atmosphäre des Benzindampfes schneller als in der des Wasserdampfes verflüchtigen und darin könnte der Grund liegen, weshalb man, wie Ragosin[2]), angibt, nach seinem Verfahren mit 60% Benzindampf (auf das Destillat gerechnet) auskommt, während man gewöhnlich zum Abtreiben von Schmierölen 100% Wasserdampf und mehr benötigt.

5. Chemische Prozesse bei der Destillation und sog. „destruktive Destillation"[3]).

Die Destillation der Erdöle ist stets von einer partiellen, je nach den Umständen mehr oder weniger bedeutenden Zersetzung ihrer

---

[1]) Dasselbe, was über das Ragosinsche Verfahren, läßt sich auch bezüglich des neuerdings von Seidenschnur vorgeschlagenen Destillationsprozesses (Petroleum 7, 1165) sagen. Das Wesen dieses, wie es scheint sehr rationellen, Verfahrens besteht darin, daß das vorgewärmte Öl in ein hocherhitztes (380 bis 400° C) unter Vakuum stehendes und von hochüberhitztem Wasserdampf (450 bis 500° C) durchströmtes Gefäß an mehreren Stellen in dünnem Strahl eingeführt wird. Es erfolgt momentan eine gleichzeitige Verdampfung aller verdampfbaren Stoffe. Die Dämpfe werden unmittelbar nach ihrer Erzeugung aus dem Destillationsgefäß abgeführt und in den Vorlagen fraktioniert gekühlt. Das Verfahren selbst ist, wie gesagt, höchst interessant und beachtenswert; die Erklärung aber, die Seidenschnur dem hier sich abspielenden Vorgange gibt, kann kaum als richtig bezeichnet werden. Er nimmt nämlich an, daß der Siedepunkt der verschiedenen Bestandteile durch die gleichzeitige Verdampfung der niedrigsiedenden Anteile stärker herabgedrückt wird, als es durch Anwendung von hochüberhitztem Wasserdampf möglich wäre. Man sieht ohne weiteres, daß diese Erklärung der von Ragosin für sein Verfahren gegebenen verwandt ist.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1892, 2, 7.

[3]) s. Aisinmann, Destruktive Destillation.

Bestandteile begleitet. Diese Zersetzungsprozesse werden bei gewöhnlicher Destillation als höchst unliebsame Erscheinungen empfunden, da teilweise zersetzte Destillate sich schlecht raffinieren lassen und auch sonst gegenüber den unzersetzten minderwertig sind (zersetzte Schmieröle z. B. niedrigere Viskosität und Flammpunkt haben usw.). Die wichtigste Aufgabe des Destillateurs bei gewöhnlicher Arbeitsweise ist es daher, jede Zersetzung möglichst zu vermeiden oder jedenfalls auf das Minimum zu beschränken.

Es gibt aber auch Fälle, wo die Zersetzung der Erdölkohlenwasserstoffe nicht nur kein Übel ist, sondern geradezu den Zweck und das Wesen der Destillation ausmacht — es ist die sog. destruktive Destillation (oder Kraking-Prozeß), bei der es sich darum handelt, hochmolekulare, schwere Kohlenwasserstoffe in leichte, niedrigmolekulare zu spalten.

Die experimentellen Untersuchungen über die Einwirkung von Hitze auf Erdöle und Erdölkohlenwasserstoffe beziehen sich hauptsächlich auf die Krakingdestillation, sowie noch weitergehendere Zersetzungsprozesse bei ganz hohen Hitzegraden. Die Spaltungsprozesse, die bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen der gewöhnlichen Dampfdestillation vor sich gehen, sind für sich kaum untersucht worden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sie von den beim Kraking stattfindenden Vorgängen mehr graduell als prinzipiell verschieden sind und daß Reaktionen, die das Wesen des Krakings ausmachen, in beschränkterem Umfange bereits bei der gewöhnlichen Destillation einsetzen. Ich glaube daher, alle diese Fragen am besten in einem Zusammenhange besprechen zu können.

Die Temperatur, bei der die Zersetzung beginnt, wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben, wird wohl auch jedesmal von der Natur des Erdöles stark abhängen. Mabery[1]) kochte fast ununterbrochen (unter vollständigem Luftabschluß!) während 16 Monaten eine zwischen 124° und 198° abdestillierte Fraktion des pennsylvanischen Erdöles und konnte zum Schluß nur eine äußerst schwache Zersetzung konstatieren. Thorpe und Joung[2]) destillierten bei ca. 255° ein Gemisch von Paraffinen und etwas Olefinen in einer geschlossenen Schenkelröhre hin und her und haben selbst nach 21 Destillationen keine Spur von Zersetzung bemerkt, die Bromzahl nahm sogar ein wenig — von 31,2 auf 30,0 — ab. Auch Kraemer[3]) konnte bei der Destillation verschiedener Erdöle über freiem Feuer, ohne Zufuhr von Wasserdampf, unterhalb 270° keine merkliche Zersetzung beobachten. Andererseits aber fand Engler[4]), bei der Destillation eines galizischen Erdöls, daß die Zersetzung bereits bei ca. 200° begann. Beim Erhitzen verschiedener Schmieröle ließ sich die beginnende Zersetzung durch Abnahme der Zähigkeit sogar bereits unterhalb 200°

[1]) Proc. Amer. Acad. **37**, 568.
[2]) Liebigs Ann. **165**, 1.
[3]) Petroleum **3**, 894.
[4]) Berichte **1897**, 2908.

erkennen, wie denn überhaupt die Zersetzung im allgemeinen um so leichter vor sich geht, je größer und komplizierter die Moleküle sind[1]).

Die chemischen Vorgänge, die bei der Einwirkung der Hitze auf Erdölkohlenwasserstoffe stattfinden, bestehen in erster Linie in der Spaltung der größeren Moleküle in kleinere Stücke, welch letztere ihrerseits weiteren Veränderungen unterliegen können. Soweit der Mechanismus dieser Vorgänge aufgeklärt ist, kann man im allgemeinen sagen, daß im Anfange des Zersetzungsprozesses die Kohlenwasserstoffmoleküle sich nur, oder wenigstens vorwiegend, in größere Stücke spalten, mit steigender Temperatur aber immer kleinere und leichter flüchtige Spaltstücke und andererseits, durch sekundäre Polymerisation, hochmolekulare Reste bilden. So z. B. fanden Engler und Jezioranski[2]), daß eine ohne Vakuum aus einem galizischen Erdölrückstand von 200 bis 221° abgetriebene Fraktion bei 130° zu sieden begann und 50% bis 200° siedende Anteile ergab; es hat somit schon beim Abtreiben dieser Fraktion eine Zersetzung stattgefunden, wobei aber noch ziemlich große Spaltstücke gebildet worden waren. Eine höhere, von 295 bis 304° abgetriebene Fraktion desselben Rückstandes hatte aber einen Siedebeginn bereits bei 70°, mußte somit schon viel kleinere Spaltstücke der ursprünglichen Moleküle enthalten.

Für die fortschreitende Abspaltung immer kleinerer Moleküle im Verlaufe der gewöhnlichen Dampfdestillation spricht auch folgende, im Bakuschen Laboratorium der Gebr. Nobel ausgeführte Untersuchung der „Zersetzungsöle" (d. h. der Produkte der Zersetzung beim Abtreiben von Schmierölen, die leichter flüchtig als diese letztere sind und daher sich erst in den Vakuumexhaustoren kondensieren lassen). Für die Zersetzungsöle aus verschiedenen Kesseln einer ununterbrochen arbeitenden Ölbatterie sind nämlich folgende Zahlen gefunden worden:

	Spez. Gewicht	Viskosität E_{50}	Flammpunkt M.-P.
Kessel Nr. 6	0,8959	1,91	66°
„ „ 11	0,8880	1,58	44°
„ „ 16	0,8452	1,38	unter 30°

Während also spezifisches Gewicht, Viskosität und Flammpunkt sowohl bei dem durch die Batterie zirkulierenden Rohöl, wie auch bei den unzersetzt destillierenden Schmierölen mit dem Fortschreiten der Destillation, d. h. vom ersten Kessel der Batterie bis zum letzten, ständig zunehmen, ist bei den Zersetzungsölen gerade das Umgekehrte der Fall; und dieses beweist natürlich, daß je weiter die Destillation getrieben wird, um so kleiner die von den ursprünglichen Ölmolekülen abgespaltene Stücke werden.

Bei etwa 300° beginnt auch die Abspaltung von Gasen, und wird die Gasentwicklung bei der Destillation von Schmierölfraktionen (auch unter Anwendung von Wasserdampf) gewöhnlich so bedeutend, daß

[1]) Engler und Halmai, Berichte **1910**, 397.
[2]) Berichte **1897**, 2911.

es sich lohnend erweist, diese Gase zu sammeln und zum Heizen zu verwerten. Die Untersuchung dieser Gase im Bakuschen Laboratorium der Gebr. Nobel ergab folgende Daten (auf luftfreien Zustand umgerechnet):

	I	II	III
CO_2	5,0%	8,1%	5,8%
CO	1,1 „	0,6 „	—
Ungesättigte C_mH_n	17,3 „	15,7 „	20,9 „
Durch Brom nicht absorbierbare, brennbare Gase	76,5 „	75,7 „	73,2 „

Bei der Krakingdestillation — wo also Öle absichtlich einer länger andauernden Hitzewirkung und zum Teil auch höheren Temperaturgraden ausgesetzt werden — tritt auch die Abspaltung von freiem Wasserstoff ein. Die Frage der Wasserstoffabspaltung und überhaupt der Gasbildung beim Erhitzen von Erdölen ist besonders eingehend im Englerschen Laboratorium untersucht worden[1]) und haben sich folgende interessante Resultate ergeben. Beim Kochen eines galizischen Rohöls konnte unterhalb 260° in den Zersetzungsgasen überhaupt kein Wasserstoff gefunden werden; bei 260° traten die ersten Spuren davon auf; in der über 300° entwickelten Gasen ließen sich 0,1%, in den über 340° gebildeten 1,5% Wasserstoff nachweisen; das Gasgemisch, das beim Abdestillieren eines russischen Öles bis zum Verkoken, also zuletzt unter starker Erhitzung, erhalten wurde, enthielt 8,8% Wasserstoff. Aber nicht nur die Höhe der Temperatur, sondern auch die Dauer der Erhitzung und besonders auch die Zusammensetzung des Öles üben einen großen Einfluß auf die Gasbildung und speziell auch auf die Abspaltung von Wasserstoff aus. In den soeben besprochenen Versuchen (die von Kolshorn bei Engler ausgeführt worden sind) dauerte das Erhitzen 10 Stunden, und es wurden Destillationsrückstände des Erdöls, also Produkte, die auch hochmolekulare, leicht zersetzliche Kohlenwasserstoffe enthalten, gekocht. Beim Erhitzen von reinen niederen, zwischen 150° und 180° siedenden Fraktionen des amerikanischen Leuchtöles konnte dagegen Spanier unterhalb 470° keine Wasserstoffabspaltung beobachten. Auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe traten im Gasgemische erst bei höheren Temperaturen, etwa von 450° angefangen, in größerer Menge auf, und erst bei etwa 580° überwog ihre Menge die des Methans und dessen Homologe. Wie schließlich Ubbelohde und Woronin[2]) gezeigt haben, wird die Gasabspaltung auch durch katalytische Substanzen und durch Partialdruck von Wasserstoff stark beeinflußt. In Gegenwart von fein verteiltem Nickel wächst die Gasentwicklung schon von 260° angefangen sehr stark an, wobei auch bei diesen relativ niedrigen Temperaturen die Wasserstoffabspaltung über die der anderen Gase bedeutend vorherrscht.

Die Spaltung der Kohlenwasserstoffmoleküle muß notwendiger-

[1]) Vgl. die Karlsruher Dissertation von Spanier 1910.
[2]) Petroleum 7, Nr. 1 und 7.

weise primär das Entstehen, resp. eine Zunahme von Doppelbindungen zur Folge haben. Das Molekül eines gesättigten Kohlenwasserstoffs kann sich im einfachsten Falle, wo es sich nur in zwei Stücke spaltet, nur nach dem Schema:

$$C_nH_{2n+2} = C_mH_{2m} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$$

zersetzen, wovon das Stück C_mH_{2m} eben ein Olefin ist; erst sekundär ist dann eine Polymerisation dieses Olefins oder auch seine Umwandlung zu einem isomeren Polymethylenderivat möglich.

Bei der Spaltung von Olefinen können auch gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, nach dem allgemeinen Schema:

$$C_nH_{2n} = C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)-2}$$

Der Grad der Ungesättigkeit des ganzen Reaktionsgemisches (also z. B. die Additionsfähigkeit für Haloide) muß aber auch in diesem Falle, sofern nicht sekundäre Vorgänge der Polymerisation hinzukommen, zunehmen, da das Spaltstück $C_{n-m}H_{2(n-m)-2}$ entweder eine dreifache oder (was im allgemeinen eher zutreffen wird) zwei Doppelbindungen enthält.

Daß eine solche Anreicherung an ungesättigten Verbindungen, als Folge der Spaltung, auch bei gewöhnlicher Destillation der Erdöle stattfindet, beweist die ganz bedeutende Zunahme der Jodzahl im Laufe der Destillation; so z. B. hat Graefe[1]) bei der Destillation eines amerikanischen Rohöles, mit der Jodzahl 5,27, 80% eines Destillats mit der Jodzahl 10,9 und den Rückstand mit der Jodzahl 24,5 erhalten. Wie die von mir oben angegebenen Jodzahlen verschiedener russischer Destillate und Rückstände zeigen, ist die Zunahme an ungesättigten Verbindungen um so größer, je weiter in der Destillation wir fortschreiten.

Eine noch bedeutendere Abspaltung flüssiger und zum Teil auch verhältnismäßig hochsiedender Kohlenwasserstoffe von ausgesprochen ungesättigtem Charakter hat auch Mendelejew bei der Destillation des Ölgoudrons aus Balachany-Erdöl festgestellt. Bei ca. 300° und unter Zufuhr von hochüberhitztem Wasserdampf erhielt Mendelejew[2]), neben ca. 25% „Sebonaphth" (eine halbfeste, schmierige, paraffinhaltige Masse) und 15% Paraffinöl, sowie großen Mengen Gase (hauptsächlich ungesättigte, aber auch Grenzkohlenwasserstoffe) 35% flüssige Zersetzungsprodukte, die sich mit Permanganat leicht oxydieren ließen, Brom addierten usw. Durch wiederholte Fraktionierung dieser „Sebonaphthkohlenwasserstoffe" konnte Tischtschenko[3]) zwei Reihen von Verbindungen ausscheiden, deren spezifische Gewichte mit Zunahme des Siedepunktes abwechselnd steigen und fallen:

---

[1]) Petroleum **1**, N. 1 und 3.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1881**, 78.
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1893**, 48.

Siedet.	Spez. Gewicht	Siedet.	Spez. Gewicht
94 bis 96°	0,7100		
		106 bis 108°	0,7726
120 „ 122°	0,7275		
		134 „ 136°	0,7750
146 „ 148°	0,7468		
		160 „ 162°	0,7786
170 „ 172°	0,7695		
		182 „ 184°	0,7943
190 „ 192°	0,7823		

Die Analyse der Vertreter der ersten Reihe ergab 14,8 bis 14,0% H und 84,7 bis 85,4% C, was, ebenso wie die spezifischen Gewichte, für die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zu Olefinen spricht. Die Glieder der zweiten Reihe sind bedeutend wasserstoffärmer (13,3 bis 13,9% H). Eine nähere Untersuchung der „Sebonaphthkohlenwasserstoffe" ist leider ausgeblieben.

Neben Spaltungsprozessen finden beim Erhitzen der Erdöle auch Polymerisationsvorgänge statt, wobei sich sowohl die im Öl ursprünglich vorhandenen, wie auch die durch Spaltung gebildeten ungesättigten Verbindungen polymerisieren können. Für die Polymerisation der ursprünglichen ungesättigten Verbindungen der Rohöle spricht z. B. folgender Versuch Zalozieckis[1]). Dieser Forscher destillierte verschiedene Erdöle bis 300° ab, vereinigte die Destillate mit Rückständen und prüfte nun das Verhalten der Öle gegen 100%ige Schwefelsäure. Es ergab sich bei fünf untersuchten Erdölen (zwei galizischen und drei russischen) eine Abnahme der in Schwefelsäure löslichen Anteile; so z. B. nahm die Säure vom ursprünglichen Bibi-Eybater Rohöl 27,4%, nach der Destillation aber nur 22,0% in sich auf. Wurde aber die Destillation mehrmals wiederholt, so trat umgekehrt eine Zunahme der schwefelsäurelöslichen Anteile ein. Da Schwefelsäure hauptsächlich ungesättigte Verbindungen in sich aufnimmt, so zieht Zaloziecki aus seinen Resultaten den Schluß, daß bei der ersten Destillation unter der Wärmewirkung eine Polymerisation der ungesättigten Verbindungen zu gesättigten, in Schwefelsäure unlöslichen stattfindet, bei längerer Erhitzung dagegen, d. h. bei wiederholter Destillation, der entgegengesetzte Prozeß der Zersetzung der gesättigten Verbindungen zu ungesättigten überhandnimmt.

Die Polymerisation der bei der Hitzezersetzung entstehenden ungesättigten Spaltstücke zu hochmolekularen Verbindungen wird sehr gut durch folgende Versuche von Engler und Halmai[2]) illustriert. 1850 ccm eines russischen Zylinderöls vom spez. Gewicht 0,929 wurden im Autoklaven während 10 Stunden bei 420 bis 430° erhitzt, wodurch der Gasdruck bis 120 bis 128 Atmosphären anstieg; es hinterblieben, nach zweimaligem Auslassen der Gase, 1830 ccm Öl, dessen spez. Ge-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1897**, 619.
[2]) l. c.

wicht nur 0,858 betrug; von diesem Öl destillierten 540 ccm (mit spez. Gewicht 0,755) bis 180° über; der Rest aber hatte ein bedeutend höheres spezifisches Gewicht als das Ausgangsöl, nämlich 0,942; bei weiterem Druckerhitzen dieses Öles bildeten sich neue Mengen leichter, bis 180° siedender Fraktionen, der Rückstand aber wurde fest und asphaltartig und zum Teil „verkohlt". Daß auch die gewöhnliche Dampfdestillation von solchen Polymerisationsprozessen begleitet wird, muß aus dem Umstande geschlossen werden, daß in den Destillationskesseln, besonders in denjenigen, aus denen die hochsiedenden Schmierölfraktionen abgetrieben werden, sich stets mehr oder weniger schnell sog. „Koks" absetzt und dieser Koks als das Produkt einer weitgehenden Polymerisation aufgefaßt werden muß.

Die ungesättigten Spaltstücke der ursprünglichen größeren Kohlenwasserstoffmoleküle können auch verschiedene Isomerisationsprozesse erleiden. Daß sie es wirklich tun, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden, daß die Ölgemische, die beim Druckerhitzen verschiedener Mineralöle entstehen, stets auch Naphthene enthalten, deren Ursprung am einfachsten durch die Ringschließung aus isomeren olefinischen Spaltstücken erklärt werden kann.

Ebenso wie Kohlenwasserstoffe können bei der Destillation auch andere Bestandteile der Erdöle Zersetzungen erleiden. In erster Linie gehört hierzu die Spaltung der in Erdölen meist vorhandenen Wachse. Nach Kraemer[1]) „spalten die freien hochmolekularen Fettsäuren dieser Wachse einfach Kohlensäure ab, und es resultieren Paraffine, deren lange Kohlenstoffketten aber in Paraffine mit kürzeren Ketten, darunter selbst Methan, und Olefine zerfallen. Die mit den Fettsäuren das Wachs ausmachenden Ester, vielleicht auch noch ein Teil der freien Fettsäuren selbst, zerfallen in anderer Richtung. Anstatt Kohlensäure wird Kohlenoxyd und Wasser abgespalten, und es entstehen nunmehr aus dem Kohlenwasserstoffreste durch Ringschluß die Naphthene, daneben die entsprechenden Säuren und ungesättigte Kohlenwasserstoffe".

In hohem Maße sind auch die sog. Asphaltstoffe der Zersetzung durch Hitze unterworfen, was schon aus der allgemeinen Tatsache erhellt, daß die Koksbildung bei der Destillation um so reichlicher auftritt, je asphaltreicher das Rohöl ist. Über den Chemismus dieser Zersetzungsprozesse ist noch gar nichts bekannt.

Schließlich unterliegen auch die Stickstoff- und Schwefelverbindungen der Erdöle während der Destillation verschiedenen, näher nicht untersuchten Zersetzungsprozessen, wie es das Auftreten von Ammoniak-, resp. von Schwefelwasserstoff- oder Schwefligsäuregeruch, oder auch die häufige Ablagerung von Schwefelblumen in den Kühlröhren beweist.

Im Zusammenhange mit den bei der Destillation der Erdöle sich abspielenden chemischen Prozessen will ich noch die Frage der Um-

[1]) Petroleum **3**, 894.

wandlung von sog. „Protoparaffinen" in die „Pyroparaffine" besprechen. Ich habe schon oben, im Kapitel über die Paraffinkohlenwasserstoffe der Erdöle darauf hingewiesen, daß die noch immer verbreitete Ansicht, nach der die festen Paraffinkohlenwasserstoffe in den Rohölen im amorphen Zustande enthalten seien und sich erst bei der Destillation zu kristallinischen Körpern isomerisieren ließen, den Tatsachen nicht entspricht, daß vielmehr das Paraffin bereits im Rohöl kristallisiert sich vorfindet. Nun bleibt es allerdings Tatsache, daß man das Paraffin erst nach einer Destillation des Rohöls aus demselben in deutlich kristallinischem Zustande ausscheiden kann, und zwar um so leichter, je höher die Destillationstemperatur war, d. h. je günstiger die Verhältnisse für eventuelle Zersetzungsprozesse lagen. Sehr interessant sind die diesbezüglichen Versuche von Sava[1]), der fand, daß man um so leichter und um so mehr Paraffin aus einem Paraffinöldestillat erhält, je höher der zur Destillation benutzte Wasserdampf überhitzt wurde. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Ansicht zieht er daraus den Schluß, daß die hohe Temperatur die Umwandlung der amorphen Paraffinkohlenwasserstoffe in kristallinische hervorruft, resp. begünstigt.

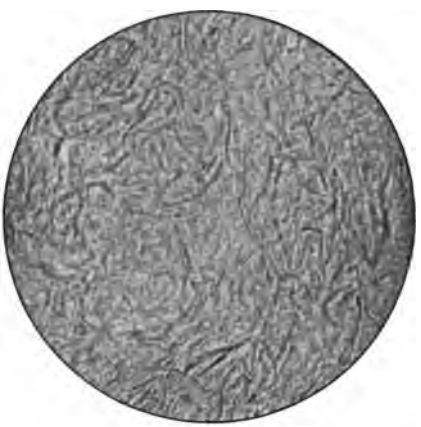
Ich konnte nun durch direkte Versuche nachweisen, daß eine solche Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen bei der Destillation nicht stattfindet und daß das verschiedene Kristallisationsvermögen des Paraffins in Destillaten und in Rohölen nicht auf verschiedener Struktur der Paraffinmoleküle selbst beruht, sondern durch die Verschiedenheit der das Paraffin begleitenden Öle bedingt wird. Ich habe nämlich aus einem „amorphen" (d. h. mikrokristallinischen) Naturvaselin mittels Wasserdampf etwa 75% abdestilliert und sowohl das ursprüngliche Vaselin, wie die Produkte der Destillation — also das Destillat und den Rückstand — mikroskopisch untersucht. Die beiliegenden mikrophotographischen Abbildungen lassen die Unterschiede in der Kristallisation ohne weiteres erkennen und bestätigen die „Umwandlung" des Vaselinparaffins in viel gröbere Kristalle des Destillatparaffins. Als aber das Destillat mit dem Rückstande wieder verschmolzen wurde, ergab das Produkt ein mikroskopisches Bild (Abb. 4), das von dem des ursprünglichen Vaselins nicht zu unterscheiden war. Auch sonst waren alle Eigenschaften des durch Verschmelzen von Destillat und Rückstand erhaltenen Vaselins — wie spezifisches Gewicht, Flammpunkt, Tropfpunkt, Viskosität, Konsistenz — mit denjenigen des ursprünglichen Vaselins ganz identisch. Es war somit bei der Destillation überhaupt keine Zersetzung, resp. chemische Umwandlung eingetreten, und die gröber kristallinische Form des destillierten Paraffins erklärt sich sehr einfach dadurch, daß gerade die viskosesten, die Kristallisiation am meisten hindernden Öle (oder vielleicht auch kolloidale feste Körper) im Rückstande zurückgeblieben waren. Man kann mit diesem Rückstande das bestkristallisierte, hochschmelzende Paraffin, ja selbst Stearinsäure zusammenschmelzen und erhält scheinbar

[1]) Rev. pétr. **1911**, 56.

Russisches Naturvaselin.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.

Destillat des russ. Vaselins.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.

Konzentrat des russ. Vaselins.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.



Konzentrat und Destillat.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

amorphe, fadenziehende Gemische. Der günstige Einfluß der hohen Destillationstemperatur auf die Kristallisation des Paraffins muß somit durch Zersetzung der begleitenden viskosen, die Ausbildung von größeren Kristallen verhindernden Ölen, nicht aber des Paraffins selbst erklärt werden.

Der Zweck und das Wesen des „Kraking"prozesses besteht, wie gesagt, in der Spaltung der hochmolekularen Erdölbestandteile in kleinere Moleküle, also in der Umwandlung der schweren, hochsiedenden Öle in leichtere und niedriger siedende Destillate. Es hat früher allgemein die Meinung geherrscht, daß solche Spaltung nur durch eine starke Überhitzung der Öldämpfe zustande gebracht werden könne; man hatte dementsprechend die Krakkessel als hohe stehende Zylinder konstruiert, die mit dem zu krakenden Öl nur etwa zur Hälfte gefüllt und deren Oberteil bis zur Rotglut erhitzt wurde, damit sich hier die Öldämpfe schneller zersetzen könnten. Durch besseres Verfolgen des Prozesses hat man sich aber überzeugt, daß ein so hoher Grad der Überhitzung nicht nur unnötig, sondern direkt schädlich ist. Denn, wie wir oben schon gesehen haben, werden die Ölmoleküle bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in relativ große Spaltstücke zerrissen, während bei höheren Hitzegraden eine Abspaltung von ganz kleinen Molekülen (Methan, Äthylen usw., dann auch Wasserstoff) überwiegt. Beim gewöhnlichen Krakingprozeß, wo man auf Kerosin oder Benzin hinarbeitet, bedeutet die Bildung solcher kleinen Spaltstücke nur unnützen Verlust in Form von Gasen. Da aber bei weniger hohen Temperaturen die Spaltung nur langsam vor sich geht, so muß das zu krakende Öl einer nicht zu starken, dafür aber genug lange Zeit dauernden Erhitzung unterworfen werden. Zu diesem Zwecke werden die sich entwickelnden Öldämpfe, die sowohl Spaltungsprodukte, wie auch noch unzersetzte Ölmoleküle enthalten, nicht, wie bei der gewöhnlichen Dampfdestillation, möglichst schnell in die Kühler abgeführt, sondern an dem hohen Oberteil des Kessels oder in speziell angesetzten Domen und Dephlegmatoren einer partiellen Abkühlung, sog. „Dephlegmation", unterworfen. Die leichten Produkte der Spaltung gehen unkondensiert weiter; die schweren unzersetzten Öle dagegen werden hier kondensiert und fließen in den Kessel zurück, wo sie von neuem der Hitzewirkung unterliegen.

Wie verhältnismäßig niedrige Temperaturen bei genügender Wirkungsdauer zur erfolgreichen Durchführung des Krakingprozesses ausreichen, zeigen z. B. folgende interessante Versuche L. Singers[1]). Ein rumänischer paraffinhaltiger Rückstand wurde in einem stehenden Kessel der Krakingdestillation unterworfen, und zwar bei der Temperatur der abziehenden Öldämpfe einmal gleich durchschnittlich 235°, das andere Mal gleich durchschnittlich 205 bis 210° (die Temperaturen im Öl selbst sind leider nicht angegeben worden, dürften aber etwa

[1]) Chem. Rev. 1903, 271 und 1904, 3.

um 50° höher liegen). Die Destillation (unter Dephlegmation der Dämpfe und Rücklauf des Phlegmas in den Kessel) dauerte im ersten Falle 30, im zweiten 51 Stunden. Folgende Resultate sind erhalten worden:

1. Operation:		2. Operation:	
52,85%	leichtes Destillat, spez. Gewicht 0,867, bei Fraktionierung 33% bis 300° siedend;	55,8%	leichtes Destillat, spez. Gewicht 0,861, bei Fraktionierung 40% bis 300° siedend;
16,64%	schweres Destillat, spez. Gewicht 0,897.	15,4%	schweres Destillat, spez. Gewicht 0,898.

Der Krakingprozeß wird meist mit der gewöhnlichen Destillation kombiniert. Wenn man nämlich, wie es meist geschieht, vom Rohöl ausgeht, so destillieren zuerst die niederen, Benzin- und Kerosinfraktionen ohne Zersetzung über, wobei die spezifischen Gewichte und Siedepunkte der aufeinanderfolgenden Fraktionen stetig wachsen und daher unter den Kesseln im Laufe der Destillation immer stärker geheizt werden muß. Sind aber diese Destillate abgetrieben und will man, statt der der Reihe nach nun folgenden schwereren Öle, mehr Kerosin erhalten, so geht man zum Kraken über, zu welchem Zwecke es genügt, das Feuer unter dem Kessel, statt zu stärken, zu mäßigen und den Wasserdampf, der zur Beschleunigung der Destillation gedient hat, abzustellen, resp. stark zu reduzieren. Dadurch hört die flotte einfache Destillation auf und unter der andauernden Einwirkung der Erhitzung nimmt die Spaltung der großen Ölmoleküle stark zu. Die weitere Destillation geht nur in dem Maße vor sich, als diese Spaltung neues, genug niedrig siedendes Material liefert. So kommt es, daß der Übergang von der gewöhnlichen Destillation zum Kraking von einem mehr oder weniger starken Abfall des spezifischen Gewichts der Destillate und von einer außerordentlichen Verlangsamung der Destillation begleitet wird; so z. B. dauert nach einer Angabe von Lossen[1]) die Destillation einer 600-Faß-Charge des pennsylvanischen Rohöls insgesamt 76—78 Stunden, wobei die ersten, ohne Kraking destillierenden, 54% in ca. 18 Stunden, die nächsten 30% (Krakdestillate) dagegen in ca. 54 Stunden übergehen.

Alle Rohöle lassen sich kraken, aber nicht alle gleich gut, da die Hitzespaltung verschiedener Klassen von Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Leichtigkeit und in verschiedener Weise vor sich geht. Nähere Untersuchungen über diese wichtige Frage sind leider nicht bekannt geworden; man weiß aber, daß die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe sich am leichtesten und glattesten spalten lassen[2]) und daß daher die Rohöle des pennsylvanischen Typus sich zur Verarbeitung mittels Krakingprozesses viel besser als die naphthenreichen eignen, d. h. weniger langdauernde Erhitzung erfordern und größere Ausbeuten an nützlichen Spaltungsprodukten ergeben. Immerhin ist es möglich, auch aus dem Balachany-

[1]) Singer, Technologie des Erdöls, S. 867.
[2]) s. z. B. Kraemer, Petroleum **3**, 894.

schen Masut (spez. Gewicht 0,907 bis 0,910) durch Kraking bis 65% Kerosinfraktionen vom spez. Gewicht 0,760 bis 0,845, durchschnittlich 0,814, zu gewinnen; und selbst aus dem schweren Ölgoudron (spez. Gewicht ca. 0,940) konnten 25% Kerosin vom spez. Gewicht 0,816 erhalten werden[1]).

Was die Zusammensetzung der Produkte des Krakings betrifft, so hat Engler[2]) mit seinen Schülern nachgewiesen, daß sie alle vier Hauptgruppen der Kohlenwasserstoffe enthalten, und zwar bestehen die niedrigst siedenden Anteile vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, neben kleineren Mengen von Olefinen und Naphthenen, während mit dem steigenden Siedepunkt Olefine, Naphthene und auch aromatische Kohlenwasserstoffe überhandnehmen. Da Naphthene schon in den leicht siedenden Fraktionen vorkommen, so nimmt Engler an, daß sie erst sekundär aus den Spaltstücken, wahrscheinlich durch Polymerisation von Äthylenkohlenwasserstoffen entstehen.

Eine interessante, näher noch nicht untersuchte Frage ist die, ob bei dem Krakingprozeß eine Neubildung von Paraffin, wie es von vielen Seiten angenommen wird, stattfinden kann. Tatsache ist es, daß man beim vorsichtigen Verkraken paraffinhaltiger Rohöle mehr Paraffin als mittels gewöhnlicher Dampfdestillation erhalten kann, ebenso kann man bedeutende Mengen Paraffin durch Verkrakung solcher Ölgoudrone gewinnen, die scheinbar paraffinfrei oder jedenfalls paraffinarm sind. Nach dem aber, was ich oben über die vermutliche Umwandlung von Protoparaffin in Pyroparaffin mitgeteilt habe, scheint es mir auch hier mehr als wahrscheinlich, daß die erhöhten Ausbeuten an kristallinischem Paraffin beim Verkraken von Rohölen und Ölrückständen nicht einer Neubildung von Paraffin, sondern der Zersetzung der kristallisationshindernden viskosen Öle zu verdanken sind (vgl. S. 137 die Versuche Mendelejews).

Gleichzeitig mit der Abspaltung der abdestillierenden kleineren Stücke geht beim Kraking, wie schon oben gezeigt wurde, eine Polymerisation der zurückbleibenden Reststücke zu größeren Molekülen vor sich. Nachdem nun die gekrakten Kerosindestillate, sowie eventuell Paraffinöle oder auch unzersetzte Schmieröle[3]) abgetrieben worden sind, bleibt in dem Kessel eine asphaltartige Masse zurück, die zum Teil aus den ursprünglich im Rohöl vorhandenen Asphaltstoffen, zum Teil aus den durch Polymerisation neu gebildeten Verbindungen besteht. Treibt man die Destillation noch weiter, so treten in Destillaten sehr interessante hochschmelzende und hochmolekulare kristallinische Körper auf, die der Gruppe der aromatischen polyzyklischen Kohlenwasserstoffe anzugehören scheinen. Aus dem sog. „Petrozen" — prachtvoll grünen Kristallgemenge, das von Tweddle in den Helmen und Abzugsrohren

[1]) Semjenow, Technitscheski Sbornik **1893**, 169.
[2]) Berichte **30**, 2908 und 2915.
[3]) Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der beim Kraking zu gewinnenden Schmieröle während des Prozesses selbst, durch Polymerisation der ungesättigten Spaltstücke, neugebildet wird.

der Krakingkessel aufgefunden und in verschiedene Fraktionen, wie „Viridin", „Karbozen", „Karbopetrozen" u. dgl. zerlegt wurde, haben Prunier und David[1]), neben hochschmelzenden Paraffinen (Schmelzpunkt bis 85°), durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, Fällen mit Pikrinsäure u. dgl. Anthrazen, Phenanthren, Chrysen u. dgl. polyzyklische Kohlenwasserstoffe isoliert; der Kohlenstoffgehalt der höchsten Glieder dieser Gruppe erreichte 96% und der Schmelzpunkt 300°. Ähnliche Körper, u. a. das Picen $C_{22}H_{14}$ (Schmelzpunkt 350°) und Craken $C_{24}H_{18}$ (Schmelzpunkt 308°) sind von Klaudy und Fink[2]) als Zersetzungsprodukte des galizischen Erdöls aufgefunden worden; da sich diese Körper nitrieren und bromieren, sowie mit Chromsäure zu Chinonen oxydieren lassen, ist ihre Zugehörigkeit zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht zu bezweifeln. Dasselbe läßt sich auch von den von Divers und Nakamura[3]) bei der Destillation des japanischen Erdöles erhaltenen hochschmelzenden Körpern der allgemeinen Formel $(C_4H_3)_n$ sagen, da auch diese zu Chinonen oxydiert werden. Dagegen konnten Zaloziecki und Gans[4]) durch wiederholte Extraktion und Kristallisation eines galizischen Petrozens 10 verschiedene, konstant schmelzende Fraktionen (mit Schmelzpunkt von 140 bis 250° und Kohlenstoffgehalt von 91,8 bis 94,4%) ausscheiden, die alle bei der Behandlung mit Chromsäuregemisch nur Kohlensäure, aber keine Chinone, und auch mit Salpetersäure nur kleine Mengen Nitroprodukte ergaben und somit nicht zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gezählt werden dürften. Es wäre sehr interessant, diese divergierenden Resultate nochmals zu prüfen, um den Grund der Divergenz aufzuklären. Sehr interessant und einer näheren Untersuchung wert ist auch der hierher gehörende Befund Mortons[5]), nach welchem verschiedene gefärbte, gut kristallisierte, ziemlich konstant schmelzende und somit scheinbar einheitliche Körper dieser Gruppe in je zwei zerlegt werden können, von denen der eine ungefärbt und gewöhnlich fluoreszierend ist, der andere dagegen die Rolle des Pigments spielt; so z. B. gelang es Morton, das Viridin von Tweddle in farbloses Petroleszen und das schön grün gefärbte Thallen zu spalten. Die gleiche Erscheinung bestätigen Divers und Nakamura an ihren Produkten, die sich in farblose und gefärbte (letztere, wie bei Morton, in viel kleineren Mengen) zerlegen ließen; die Zusammensetzung dieser und jener erwies sich gleich.

Als letztes Produkt bleibt beim Kraking im Destillierkessel sog. Petroleumkoks, ein harter, poröser, glänzender Körper, zurück. Man begegnet oft der Meinung, dieser Koks (wie auch der Koks aus Steinkohlen) sei wesentlich eine Modifikation des elementaren Kohlenstoffs, und die Gegenwart kleiner Mengen anderer Elemente, vor allem Wasser-

[1]) Compt. rend. **86**, 991.
[2]) Monatshefte **21**, 118.
[3]) Journ. Chem. Soc. **1885**, **47**, 924.
[4]) Chem.-Ztg. **24**, 535, 553.
[5]) Journ. Frankl. Inst. **64**, 273.

stoff und Sauerstoff, sei so zu sagen zufällig. Dies ist jedenfalls unrichtig. Der Koks ist vielmehr als ein Gemenge von sehr hochmolekularen, wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich polyzyklischen Charakters, aufzufassen. Aus dem pennsylvanischen Petroleumkoks (mit einem Gehalt von ca. 97% C) haben Prunier und Varenne[1]) bereits vor vielen Jahren mittels Schwefelkohlenstoff einen in der Durchsicht blutroten Körper mit 93 bis 95% extrahiert und diesen mittels anderer Lösungsmittel in verschiedene Fraktionen zerlegt, darunter eine gelbe, viskose Substanz mit ca. 25% Sauerstoff. Der Rest nach der Extraktion des Koks mit Schwefelkohlenstoff (dieser wird übrigens von der behandelten Substanz so hartnäckig zurückgehalten, daß seine vollständige Austreibung erst bei 200 bis 250° gelingt!) enthält bei 98% C (der Formel $(C_7H_2)_x$ entsprechen 97,67% C). Einen noch wasserstoffreicheren Petroleumkoks hat Markownikow analysiert und darin 90,7% C und 4,98% H gefunden.

Eine dem soeben behandelten Krakingprozeß nahestehende Ausführungsweise der destruktiven Destillation ist die sog. Druckdestillation. Das Wesen dieses, zum erstenmal von Joung in Schottland zur Verarbeitung von sog. Schiefferölen eingeführten Verfahrens besteht darin, daß in der Destillierblase während der ganzen Destillationsdauer ein bestimmter Überdruck eingehalten wird und die Spaltungsprodukte aus der Blase durch ein spezielles Ventil nur in dem Maße entweichen, als die Tension ihrer Dämpfe diesen Überdruck übersteigt.

Der Effekt der Druckdestillation im Vergleich zum gewöhnlichen Krakingprozeß scheint im allgemeinen der zu sein, daß die Spaltung der Moleküle symmetrischer verläuft, d. h. die Stelle, an der ein Molekül in zwei Stücke gesprengt wird, sich mehr nach seiner Mitte verschiebt. Die niedrigmolekularen gasförmigen und sehr hochmolekularen Asphalt- und koksartigen Zersetzungsprodukte werden daher bei der Druckdestillation in kleinerer, die flüssigen Produkte von mittlerer Molkulargröße dagegen in größerer Menge erhalten, als beim gewöhnlichen Krakingprozeß unter Atmosphärendruck. Dieser charakteristische Verlauf der Druckdestillation ist besonders schön aus den Versuchen von Thorpe und Young[2]) zu ersehen. Diese Forscher destillierten ein bei 46° schmelzendes Paraffin (mit 85,14% C und 14,81% H) unter Überdruck von 20 bis 25 Pf. Neben kleinen Mengen Gas wurden wesentlich zwischen 100° und 300° siedende flüssige Produkte erhalten (nur etwa 7% des Ganzen siedete von 18 bis 100°). Beim Fraktionieren des erhaltenen Gemisches und näherer Untersuchung der einzelnen Fraktionen erwies sich nun, daß diese aus ca. gleichen Teilen von Paraffin- und entsprechenden Olefinkohlenwasserstoffen bestanden, also z. B. die Fraktion 65 bis 68° aus gleichen Teilen Hexan und Hexylen, Fraktion 94 bis 97° aus gleichen Teilen Heptan und Heptylen usw. Das weist

[1]) Bull. Soc. Par. **1884, 33,** 587.
[2]) Liebigs Ann. **165,** 1.

darauf hin, daß die ursprünglichen Paraffinmoleküle sich gerade in der Mitte ihrer Ketten spalten ließen, z. B.:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2 + CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2=$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 + CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Solche symmetrische Spaltung ließ sich bis zu der Fraktion 193 bis 195°, aus gleichen Mengen Undekan und Undecylen bestehend, nachweisen; in den höheren Fraktionen herrschten allerdings die gesättigten Kohlenwasserstoffe über den Olefinen vor, was auf eine weniger symmetrische Spaltung hinweist.

Ähnliche symmetrische Spaltungen bei der Druckdestillation von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen haben Kraemer und Spilker[1]) beschrieben. So z. B. erhielten sie aus Xylostyrol beim Destillieren unter Druck von 10 Atm. in ziemlich guter Ausbeute Toluol und Pseudocumol, wohl nach der Gleichung:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C_6H_3(CH_3)_2 + H_2 = C_6H_5CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3.$$

Der bei dieser Spaltung mitwirkende Wasserstoff war bei der anderen hier vor sich gehenden Reaktion in Freiheit gesetzt, nämlich bei der Ringschließung des Xylostyrols zu Methylanthrazen nach der Gleichung:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C_6H_3(CH_3)_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} H \\ C \\ | \\ C \\ H \end{matrix} \right\rangle C_6H_3CH_3 + CH_4 + H_2.$$

Daß die primären Prozesse der Spaltung von sekundären Polymerisations- und Isomeritationsvorgängen begleitet werden, braucht — nach dem, was bereits oben mitgeteilt wurde — nicht wieder erörtert zu werden.

Bei der Druckdestillation von Erdölprodukten findet der symmetrische Verlauf der Spaltung seine Äußerung, wie gesagt, darin, daß bei richtiger Führung des Prozesses nur relativ wenig Gase und Pech, dagegen viel flüssige Spaltungsprodukte von mittlerer Molekulargröße entstehen. So z. B. konnte auf den Riebeckschen Montanwerken, nach dem Druckdestillationsverfahren von Krey[2]), aus einem schweren Paraffinöl (spez. Gewicht 0,912 bei 17,5) bis 80% eines Leuchtöldestillats vom spez. Gewicht 0,800 bis 0,820 erhalten werden. Höchst interessant ist es, daß das Destillat dabei während des ganzen Prozesses sich wesentlich gleich blieb, und man somit dasselbe Produkt erhielt, einerlei, ob 30 oder ob 80% der Charge aus der Blase abgenommen

[1]) Berichte **1900**, 2265.
[2]) D. R. P. 37728.

wurden. Die Gasverluste dagegen stiegen mit dem Fortschreiten des Prozesses, auch wurde der in der Blase zurückbleibende Rest immer dicker und näherte sich dem Koks, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Abgenommen Destillat in %	Verlust	Rest
25—30	4	Gutes Schmieröl 930—950; $E_{50} = 7$—10.
50	7	Glänzendes, schwarzes Asphaltöl 1,005.
80	15—18	Kokiger Asphalt.

Ähnliche Resultate hat auch Engler[1]) bei der Prüfung des Kreyschen Verfahrens enthalten. Aus Ölheimer Erdölrückständen vom spez. Gewicht 0,923 wurden bei 2 bis 5 Atm. Druck, neben 8% Gasverlust und 17% Koks, 75% Destillat vom spez. Gewicht 0,800 erhalten, wovon ca. 24% bis 150°, ca. 61,5% von 150° bis 300° siedeten; einzelne Fraktionen dieses Destillats enthielten 27 bis 40% ungesättigter, von Schwefelsäure absorbierbarer Kohlenwasserstoffe. Eine nähere Untersuchung eines Druckdestillates von schwerem Braunkohlenteeröl seitens Engler und Schneider zeigte, daß darin sowohl Grenzkohlenwasserstoffe und Olefine, wie auch Naphthene und schließlich auch aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten waren.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen des Druckdestillationsprozesses sind noch sehr wenig aufgeklärt. Wenn man die Bedeutung des Druckes, wie es meist geschieht, darin erblickt, daß dadurch Kohlenwasserstoffe über ihren Siedepunkt hinaus, ohne daß sie verdampfen, erhitzt werden können, wodurch sie verschiedene Zersetzungen erleiden, die beim Sieden unter Atmosphärendruck, also bei niedrigerer Temperatur, ausbleiben, — so trifft man damit nur eine — und zwar die am wenigsten wichtige — Seite der Gesamterscheinung. Denn das sowohl theoretisch, wie auch praktisch interessanteste Moment an dem Druckdestillationsprozeß liegt darin, daß hochmolekulare und schon beim Atmosphärendruck sehr hoch und nicht unzersetzt siedenden Verbindungen bei gleich hohem Erhitzen unter Druck auf andere Weise, als ohne Druck sich spalten lassen, daß also neben der Temperatur auch der Druck als solcher auf den Verlauf des Spaltungsvorganges einen bedeutenden Einfluß auszuüben scheint.

Nun weiß man, daß der Einfluß des Druckes auf die nur in flüssiger Phase verlaufenden chemischen Prozesse recht unbedeutend ist. Man nimmt daher gewöhnlich mit Peckham[2]) an, daß die Spaltungsprozesse bei der Druckdestillation der Erdölprodukte nicht im flüssigen Öl, sondern im Dampfraume verlaufen. Diese Frage verdient gewiß noch näher untersucht zu werden. Daß die Ansicht von Peckham keine ausschließliche Gültigkeit hat, daß vielmehr die Spaltung auch in Abwesenheit der Dampfphase hervorgerufen werden kann, scheint aus

[1]) Dinglers Polyt. Journ. **268**, 88; Engler und Schneider, Berichte **30**, 2919.

[2]) Dinglers Journ. **193**, 173.

dem Verfahren von Testelin und Renard[1]) geschlossen werden zu müssen. Denn nach diesem Verfahren soll die Umwandlung von schwereren Mineralölen in leichtere dadurch erreicht werden können, daß man das Öl bei 400 bis 450° durch enge Schlangenröhren fließen läßt, wobei innerhalb des Rohrsystems ein so hoher Druck unterhalten wird, daß das Öl das Rohrsystem ohne zu verdampfen, nur in flüssigem Zustande, durchströmt.

Der Einfluß des Druckes ließe sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß die Hitzespaltung der organischen Moleküle ein — im Momente der Spaltung — umkehrbarer Vorgang ist und z. B. der bekannten Dissoziation des Kalziumkarbonats zu CaO und CO_2 in Parallele gesetzt werden kann. Daß, im Gegensatz zum letzteren Fall, die Umkehrbarkeit bei der Spaltung der organischen Moleküle nicht erhalten bleibt, läßt sich aus den sofort nach der Dissoziation des Moleküls eintretenden Umlagerungen der Affinitäten verstehen. So z. B. könnte in dieser Annahme ein Paraffinmolekül primär nach dem Schema:

$$R—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow R—CH_2—CH< + H—CH_3$$

dissoziieren, der Rest $R—CH_2—CH_2<$ würde sich dann zu $R—CH=CH_2$ umlagern.

Sollten aber wirklich auf diese Weise die Spaltungsprozesse der organischen Moleküle im ersten Moment umkehrbare Vorgänge sein, so müssen sie sich durch die Druckerhöhung um so mehr zurückdrängen lassen, je höher die Dampftension der Spaltstücke ist. Es müssen mit anderen Worten die mit Entbindung von gasförmigen Spaltstücken verknüpften Zersetzungsprozesse infolge der Druckerhöhung gegenüber den nur flüssige Produkte ergebenden zurücktreten[2]).

Ein anderes Moment, das eventuell auch im Sinne einer größeren Ergiebigkeit der Druckdestillation an flüssigen Produkten auf Kosten von Gasen wirken kann, ist in der Polymerisation und Kondensation der primär entbundenen ungesättigten gasförmigen Spaltstücke zu flüssigen Produkten unter der Einwirkung von Überdruck zu suchen. Auf diese Weise wäre vielleicht die folgende merkwürdige, bereits ältere und leider nicht näher verfolgte Beobachtung von Hayes[3]) zu erklären. Ein leichtes (spez. Gewicht ca. 0,640) und leichtsiedendes, keinen festen Fleck auf Papier hinterlassendes (also ölfreies) pennsylvanisches Benzin wurde in stehenden eisernen Zylindern mit Wasserdampf bei ca. 100° C und unter 50 Pf. Druck während längerer Zeit, unter zeitweiser Nachfüllung von frischem Benzin, durchgeblasen. Es wurde nun nach solcher Operation in den Kesseln 2 bis 10% eines gelbbraunen Öls gefunden,

[1]) D. R. P. 226958.

[2]) Ich bin mir natürlich bewußt, daß diese Erklärung der Wirkungsweise des Überdrucks recht hypothetisch ist, wage aber sie vorzubringen erstens, weil sie einigen neuerdings von E. Fischer u. a. ausgesprochenen Annahmen über den Mechanismus organischer Reaktionen (z. B. der sog. Waldenschen Umlagerung) gewissermaßen analog ist, zweitens weil sie zu verschiedenen weiteren experimentellen Fragestellungen führen kann.

[3]) Amer. Journ. Science 1871, 2, 184.

das nach Abtreiben des Benzins ein spez. Gewicht 0,850 bis 0,860 hatte, über 200° siedete und bei der Destillation u. a. Paraffin auschied. Der Verfasser schreibt das Entstehen dieses Öles einer Zersetzung des ursprünglichen Benzins zu. Mir scheint die Annahme viel wahrscheinlicher, daß das Ausgangsbenzin (Hayes erwähnt, daß es „of the cheapest kind" war) ungesättigte, durch ungenügende Raffination nicht ausgeschiedene Zersetzungsprodukte enthielt, die sich durch längere Erwärmung unter Druck zu öligen Verbindungen polymerisiert haben.

Zum Schluß noch einige Worte über den Charakter der durch den Krakprozeß, resp. durch die Druckdestillation zu erhaltenden Destillate. Wie wir gesehen haben, ist die Spaltung der Kohlenwasserstoffe primär stets von einer starken Zunahme des Grades der Ungesättigkeit begleitet. Wenn die sekundären Vorgänge der Polymerisation und Kondensation dieser Zunahme auch entgegenarbeiten, so erweisen sich die durch destruktive Destillation erhaltenen Produkte immerhin stets bedeutend reicher an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, enthalten auch größere Mengen gefärbter Stoffe, als die entsprechenden Produkte der gewöhnlichen Dampfdestillation und lassen sich daher im allgemeinen viel schwerer als die letzteren raffinieren. Dieses — in Verbindung mit unvermeidlichen Gasverlusten und großem Heizmaterialverbrauch — erklärt es, warum die destruktive Destillation viel weniger als die gewöhnliche Dampfdestillation verbreitet ist.

Anhang. Pyrogene Zersetzung.

Unter pyrogener Zersetzung versteht man bekanntlich die Summe der Reaktionen, die an einem Stoffe unter der Einwirkung von sehr hohen Hitzegraden ablaufen. Die eigentliche Erdölindustrie selbst hat von derartigen Reaktionen bisher keinen weitgehenden Gebrauch gemacht und weiß von ihnen nur insofern einen Nutzen zu ziehen, als sie der auf der pyrogenen Zersetzung basierten Gasindustrie das nötige Rohmaterial zu liefern hat. Auch die mit der pyrogenen Zersetzung verknüpfte und eventuell für die Erdölindustrie selbst interessante Aufgabe der sogenannten Aromatisierung, d. h. der Überführung der Erdölkohlenwasserstoffe in Benzol, Toluol u. dgl. technisch wertvolle aromatische Kohlenwasserstoffe, hat bisher trotz vieler Bemühungen keine praktische Lösung erfahren, hat auch in der letzten Zeit infolge der enormen Verbilligung der Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlenteer einen großen Teil ihrer praktischen Bedeutung verloren[1]). Immerhin glaube ich, daß eine kurze Besprechung der pyro-

[1]) Es muß übrigens bemerkt werden, daß aus den Erdölen viel größere Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen als aus dem Steinkohlenteer erzielt werden können. Während das letztere höchstens 1% Rohbenzol und Toluol, und 4% Anthrazen und Naphthalin ergibt, kann man aus dem bei der pyrogenen Zersetzung von Erdölen gebildeten Goudron bis 20% Benzol und Toluol, bis 0,8% Anthrazen und 7% Naphthalin gewinnen. Wenn nun trotzdem das Stein-

genen Zersetzung der Erdölkohlenwasserstoffe dem auf dem Gebiete der Erdölchemie sich orientieren wollenden Chemiker willkommen sein wird.

Die grundlegenden Untersuchungen über die pyrogene Zersetzung von Kohlenwasserstoffen gehören Bertelot[1]) und sind schon über 40 Jahre alt. Berthelot erhitzte verschiedene Kohlenwasserstoffe in Glasglocken bis zur beginnenden Erweichung des Glases (etwa 600 bis 700°), verfolgte die dabei stattfindenden Veränderungen und kam nun zu folgenden Resultaten. Durch die Einwirkung von hohen Hitzegraden finden zweierlei diametral entgegengesetzte Prozesse statt: einerseits synthetische („synthèse pyrogénée"), andererseits analytische („analyse pyrogénée). Sowohl diese wie jene können auf dreierlei Weise verlaufen, nämlich:

pyrogenetische Synthese;

1. molekulare Kondensation, z. B. von C_2H_2 zu C_6H_6, C_8H_8 (Styrol) usw.
2. direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff, z. B. von $C_2H_4 + H_2$ zu C_2H_6;
3. direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen unter sich, z. B. von $C_6H_6 + C_2H_2$ zu C_8H_8.

pyrogenetische Analyse:

1. molekulare Zersetzung, z. B. von Styrol C_8H_8 in C_2H_2 und C_6H_6;
2. direkter Zerfall von Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Wasserstoff, z. B. von C_2H_6 in C_2H_4 und H_2;
3. direkte Spaltung von Kohlenwasserstoffen in kleinere Stücke z. B. von C_8H_8 in C_2H_2 und C_6H_6.

Eine direkte Spaltung eines Kohlenwasserstoffmoleküls in reine Elemente ist dagegen ausgeschlossen. Die wichtigste Rolle bei den Kondensationen fällt dem Azetylen zu, als dessen Kondensationsprodukte aromatische und polyaromatische Kohlenwasserstoffe entstehen.

Zwischen jeder Art der synthetischen und der ihr entsprechenden analytischen Reaktion kann sich ein mit der Temperatur verschiebbarer Gleichgewichtszustand einstellen. Da aber dieses Grenzgleichgewicht erst nach einer gewissen für jede Reaktion verschiedenen Zeit erreicht werden kann, so kommt es, daß manche Verbindungen auch bei solchen Temperaturen gleichzeitig bestehen oder sich bilden können, deren länger dauernde Einwirkung sie ganz zerstören würde. Je höher die Temperatur, um so mehr überwiegen die Abspaltung von Wasserstoff und die Kondensation der ungesättigten Reste zu hochmolekularen, schwerflüssigen kohlenstoffreichen Verbindungen. „Diese nacheinander

kohlenteer seine Bedeutung als nahezu ausschließliche Gewinnungsquelle für aromatische Kohlenwasserstoffe behält und voraussichtlich noch lange Zeit behalten wird, so kommt es daher, daß es von der Koksindustrie in ungeheuren Mengen als äußerst billiges Abfallprodukt produziert wird, während das Erdölteer nebenbei nur bei der ziemlich beschränkten Ölgasfabrikation gewonnen werden kann, sonst aber eben ein Hauptprodukt der Fabrikation bilden müßte.

[1]) Ann. Chim. Phys. **1866, 9, 445.**

folgenden Kondensationen führen wahrscheinlich zur Bildung von asphaltartigen und bituminösen Karbüre und laufen aus in der Bildung von Kohle, eines noch wasserstoffhaltigen Produktes, dessen Wasserstoffgehalt um so größer ist, bei je niedrigerer Temperatur die Kohle sich gebildet hat. Die Kohle ist somit nicht mit echten einfachen Körpern vergleichbar, sondern ist mit den höchst kondensierten, sehr wasserstoffarmen und außerordentlich hochmolekularen Kohlenwasserstoffen in eine Reihe zu setzen. Der reine Kohlenstoff ist gewissermaßen ein Grenzzustand, der auch durch die höchsten von uns produzierten Hitzegrade kaum realisiert werden kann."

Diese Hauptergebnisse der Untersuchungen von Berthelot haben im wesentlichen bis heute ihre Bedeutung erhalten, obwohl sie in manchen Punkten von verschiedenen Seiten angegriffen worden sind. Besonders viele Einwände sind gegen die Berthelotsche Annahme von Gleichgewichtszuständen gebracht worden[1]); aber auch hier, obwohl ein direkter Nachweis solcher Zustände von Berthelot selbst nicht erbracht worden war und obwohl die Durchkreuzung verschiedenartiger Reaktionen, wie es besonders Haber zeigte, der Berthelotschen Annahme sehr große Schwierigkeiten verursacht, kann seine Idee nicht als ganz widerlegt betrachtet werden. So z. B. haben Worstall und Burwell[2]) gefunden, daß die pyrogene Zersetzung verschiedener Kohlenwasserstoffe immer die gleichen Produkte ergibt, wenn nur die Bedingungen der Zersetzung dieselben bleiben, was doch für die Ausbildung von Gleichgewichtszuständen spricht.

Von den späteren Untersuchungen über die pyrogene Zersetzung von Kohlenwasserstoffen sind besonders die von Haber[3]) hervorzuheben, der diesen Prozeß mit den oben besprochenen, bei niedrigeren Temperaturen verlaufenden Spaltungen insofern verband, als er zeigte, daß der Charakter des Zerfalls der Moleküle in beiden Fällen derselbe ist. Es findet nämlich auch bei hohen Temperaturen keine direkte Wasserstoffabspaltung statt, sondern eine Wasserstoffverschiebung von einem Kohlenstoffatom zum andern, unter gleichzeitiger Auflösung der Bindung zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen, also unter Spaltung der Moleküle in zwei Teile. Während aber das Molekül bei den niederen Temperaturen in zwei annähernd große Stücke zerfällt (vgl. oben die Versuche von Thorpe und Young), sind die Spaltstücke bei der pyrogenen Zersetzung von etwa 600° an durchaus ungleich; und zwar werden ein oder höchstens zwei Kohlenstoffatome als Grenzkohlenwasserstoffe — also als CH_4, resp. C_2H_6 — abgespalten, während das größere Spaltstück als Olefin zurückbleibt; Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen, sowie Azetylen und seine Homologe werden unter gewöhnlichen Bedingungen nur in untergeordneter Menge gebildet (und die letzteren zum größten Teil zu aromatischen Kohlenwasserstoffen poly-

[1]) Vgl. Lewes, Journ. Soc. chem. Ind. **1892**, 584; Haber, Experimentelle Untersuchungen über Zersetzung von Kohlenwasserstoffen **1895**.
[2]) Amer. Chem. Journ. **1897**, **19**, 815.
[3]) l. c.; auch Berichte **1896**, 2691.

merisiert). Bei noch höheren Temperaturen (900 bis 1000°) wird auch kein Äthan, sondern Methan abgespalten, und auch von den niederen Olefinen nur Äthylen gebildet, daneben wird auch viel Wasserstoff abgesprengt[1]). Dieses alles bezieht sich auf Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe; die aromatischen dagegen verhalten sich anders, da hier die C-C-Bindung gegen die Hitzewirkung beständiger ist als die C-H-Bindung. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe zerfallen daher in der Hitze schwerer als die Grenzkohlenwasserstoffe, spalten dagegen viel leichter Wasserstoff ab; so wird z. B. aus Benzol Diphenyl gebildet u. dgl.

Die pyrogene Zersetzung von Naphtenen einzeln für sich ist leider bisher noch nicht untersucht worden; es ist aber höchstwahrscheinlich, daß sie sich, ebenso wie beim Krakingprozeß, auch bei den sehr hohen Hitzegraden schwerer als Grenzkohlenwasserstoffe zersetzen lassen.

Für die Gasbereitung eignen sich daher diejenigen Erdöle und Erdöldestillate am besten, die an Grenzkohlenwasserstoffen reich, an Naphthenen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen arm sind; der Wasserstoffgehalt eines Öles kann daher im allgemeinen als ein zur ersten Orientierung über seinen Vergasungswert geeignetes Kriterium dienen. Auch kann die Gasausbeute erheblich vergrößert werden, falls man den Öldämpfen bei der pyrogenen Zersetzung Wasserstoff beimischt; in diesem Falle wird wahrscheinlich aus dem nach der ersten Methanabspaltung zurückbleibenden olefinischen Rest durch Wasserstoffanlagerung ein neuer Grenzkohlenwasserstoff gebildet, der sich wiederum in Methan und Olefin spaltet usw.; auch wird bei solcher Arbeitsweise weniger Teer gebildet und ist dieser leichtflüssiger als bei der gewöhnlichen Vergasung[2]).

Die soeben mitgeteilten Hauptergebnisse Berthelots und Habers bilden eigentlich nur allgemeine Schemata für den Verlauf der pyrogenen Zersetzungen. Zu welchen reellen Resultaten die pyrogene Zersetzung in jedem konkreten Falle führen wird, ist daraus natürlich nicht zu ersehen. Auch aus zahlreichen anderen Untersuchungen über diese Frage kann man eigentlich nur den Schluß ziehen, daß der Verlauf — sowohl der qualitative, wie ganz besonders der quantitative — einer pyrogenen Zersetzung durch verschiedene Versuchsbedingungen, in erster Linie durch Temperatur, Dauer und Gegenwart von festen, katalytisch wirkenden Stoffen, in so hohem Grade beeinflußt wird, daß man auch bei der pyrogenen Behandlung desselben Ausgangsmaterials zu sehr verschiedenen, von vornherein kaum vorauszusagenden Resultaten gelangen kann. So z. B. haben Haber und Öchselhauser[3])

---

[1]) Wie wir oben gesehen haben, beginnt die Wasserstoffabspaltung auch bei viel niedrigeren Temperaturen, wenn nur die Erhitzung lange genug dauert; dieses hatte bereits Vohl (Dinglers Journ. **177**, 58) in seinen vom Jahre 1865 datierenden Versuchen erkannt.

[2]) s. Hempel, Journ. Gasbeleuchtung **1910**, N. 3ff.; Ubbelohde u. Stürmer, in Englers „Erdöl", Bd. I, S. 581.

[3]) Berichte **1896**, 2691.

beim Durchleiten von Hexandämpfen durch eine Porzellanröhre bei 900 bis 1000° folgendes erhalten:

27,77% Methan
22,14% Olefine
1,1 % Azetylen
2,44% Wasserstoff
6,76% Benzol
29,22% Goudron
3,17% Koks.

Dagegen haben Worstall und Burwell[1]), bei der Behandlung eines zwischen 90 bis 139° siedenden pennsylvanischen Gasolins (hauptsächlich Heptan und Oktan) im Pintsch-Ofen, ein Gas gewonnen, das, neben 43,8% Methan, 11,3% Azetylen und 18,4% Wasserstoff enthielt. Im Goudron, dessen Ausbeute stark variierte und bis 25° erreichte, dessen Zusammensetzung aber sehr konstant blieb, haben sie gefunden:

ca. 18 % Benzol
„ 12 % Toluol
„ 14 % Xylole und andere aromatische Kohlenwasserstoffe
„ 11,8% Naphtalin
„ 3 % Anthrazen
„ 0,4% Phenanthren
„ 0,4% Chrysen usw.

Neben Goudron und Gas ließen sich ca. 10% eines sehr leichtsiedenden Öles gewinnen, das hauptsächlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestand.

Durch Einwirkung von Katalysatoren kann einerseits die zur pyrogenen Zersetzung erforderliche Temperatur erniedrigt, andererseits ein von dem sonstigen stark abweichender Verlauf der Zersetzung erreicht werden. So z. B. haben Ostromisslenski und Bujanadse[2]) gefunden, daß das Balachansche Rohöl in Gegenwart von Nickel, Nickeloxyd u. dgl. sich nur in Gas und Koks, ohne Bildung von flüssigen oder teerartigen Produkten, zersetzt; bei 600 bis 700° haben sich ca. 40% Koks gebildet, das Gas erwies sich als ungemein reich an Wasserstoff (72 bis 75%) und enthielt im übrigen nur noch Grenzkohlenwasserstoffe (22,4 bis 26,8%); der Gehalt an Azetylen betrug nur 0,7%.

Einen interessanten Fall der katalytischen Einwirkung bei der pyrogenen Zersetzung von ziemlich reinen zwischen 200 bis 250° siedenden Naphthenen aus Balachanschem Rohöl haben auch Schützenberger und Jonine[3]) beschrieben. Beim Durchleiten der Dämpfe dieser Kohlenwasserstoffe durch bis zur Rotglut erhitzte Eisenröhren war die Kohleabscheidung so stark, daß die Röhre in kurzer Zeit

[1]) l. c.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1910**, 195.
[3]) Compt. rend. **41**, 823.

sich verstopfte; die Kohle war, selbst in der Mitte des gebildeten Pfropfens, stark eisenhaltig. In einer Kupferröhre war dagegen nichts dergleichen zu beobachten.

Die Versuche zur Ausnutzung der pyrogenen Zersetzung behufs Gewinnung von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen haben bisher trotz ihrer großen Anzahl sehr wenig allgemeinere Gesichtspunkte ergeben. Daß aromatische Kohlenwasserstoffe bei jeder pyrogenen Zersetzung entstehen, kann als sicher festgestellt betrachtet werden. Die Faktoren aber, die ihre Entstehung begünstigen, sind bisher noch sehr unvollständig aufgeklärt und können daher auch hier nur in großen Zügen besprochen werden.

Temperatur. Es kann als ziemlich sicher angenommen werden, daß Benzol bei den pyrogenen Prozessen durch Polymerisation von Azetylen entsteht und daß diesem auch bei der Bildung anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe die wichtigste Rolle zukommt; denn selbst für die pyrogene Bildung von Benzol aus n-Hexan, wo man ja am ehesten einen direkten Ringschluß von C_6H_{14} zu C_6H_6 unter Wasserstoffabspaltung vermuten könnte, hat es Haber wahrscheinlich gemacht, daß Benzol dennoch auf dem Umwege über Azetylen entsteht, da es unter gleichen Bedingungen in ziemlich gleicher Ausbeute auch aus Trimethyläthylen gewonnen werden kann. Nun aber haben Bone und Coward[1]) nachgewiesen, daß, einerseits bei Temperaturen über 800° Methan beständiger als Azetylen ist, andererseits die Polymerisation von Azetylen zu Benzol sein Maximum bei 600 bis 700° erreicht. Dieses ungefähr dürfte darnach das für die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen günstigste Temperaturbereich sein. Auch Guchman[2]) gibt an, in seinen Versuchen über die Aromatisierung von Rohölen bei 800° größere Ausbeuten an Benzol als bei 1000° erhalten zu haben, wie denn auch bei der Herstellung von Steinkohlenteers der Gehalt des Teers an aromatischen Kohlenwasserstoffen durch zu starke Erhitzung beeinträchtigt wird.

Dauer der Erhitzung. Die Verlängerung der Dauer der Erhitzung scheint im allgemeinen in derselben Richtung wie eine Temperaturerhöhung zu wirken. Damit lassen sich wahrscheinlich die Resultate von Letny[3]) erklären, der in seinen Aromatisierungsversuchen mit glühenden Laboratoriumsröhren von 4 Fuß Länge, resp. mit 7 Fuß langen Retorten mit letzteren viel bessere Ausbeuten erreichen konnte.

Zusammensetzung des Ausgangsöles. Über diese praktisch gewiß wichtige Frage habe ich in der Literatur nur eine kurze Angabe von Dvorkowitz[4]) finden können, wonach schwere Öle mehr Teer und mit einem größeren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen, als die leichteren ergeben sollen. Diese Angabe bedarf einer eingehenden

---

[1]) Chem. Soc. Trans. **1908, 93,** 1197.
[2]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1902,** 53.
[3]) Dinglers Journ. **229,** 353; Berichte **1878,** 1210.
[4]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1894,** 70.

Prüfung; es ist sehr wahrscheinlich, daß gewisse Mittelfraktionen der Erdöle sich für die Aromatisierung am besten eignen.

Druck. Die Versuche von Nikiforow[1]) und von Zelinsky[2]) haben ergeben, daß die Anwendung eines Überdruckes bei der pyrogenen Zersetzung der Mineralöle die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen günstig beeinflußt. Nach dem von Nikiforow ausgearbeiteten Verfahren wird das Erdöl zweimal der pyrogenen Zersetzung unterworfen. Die erste Behandlung geschieht bei etwa 500° unter dem Atmosphärendruck; das aus den Zersetzungsprodukten unterhalb 200° kondensierte Öl (bis 38% vom Rohöl) wird ein zweites Mal bei etwa 1000° und unter einem Drucke von etwa 2 Atm. zersetzt. Die Aromatisierung soll hauptsächlich in dieser zweiten Phase des Prozesses geschehen, und es werden (auf das Rohöl gerechnet) ca. 12% Benzol und Toluol, 2 bis 3% Naphthalin und 1% Anthrazen erhalten.

Katalytische Wirkungen. Mit der katalytischen Beförderung der Umwandlung von Naphthenen in Benzolkohlenwasserstoffe durch direkte Wasserstoffabspaltung resp. durch Oxydation haben wir uns bereits oben bekannt gemacht. Auch die Aromatisierung durch pyrogene Zersetzung läßt sich durch katalytisch wirkende Stoffe in hohem Maße beeinflussen. Dies ist schon von den Forschern, die sich mit der Frage der Aromatisierung zuerst befaßt haben, Letny[3]) einerseits und Liebermann und Burg[4]) andererseits, konstatiert worden; sie fanden nämlich, daß, wenn man die Erhitzungsröhren mit einem porösen Stoff wie Kohle, Bimsstein u. dgl. füllt, man größere Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen als mit leeren Röhren erzielen kann. Die genannten Forscher haben allerdings die Wirkung dieser Stoffe falsch gedeutet, indem sie dieselbe nur der Vergrößerung der Heizfläche zuschrieben. Daß solche Vergrößerung allein hier noch nicht ausreichend ist, sollte eigentlich schon die von Liebermann selbst erwähnte Tatsache zeigen, daß Holzkohle einen größeren Effekt, als Koks oder Bimsstein ausübt. Daß es hierbei wirklich nicht so sehr auf die Größe der Heizfläche, sondern vor allem auf spezifisch katalytische Wirkungen ankommt, beweist die neuerdings von Ostromißlensky und Bujanadse[5]) gefundene Tatsache, daß die Ausbeute von aromatischen Kohlenwasserstoffen sich durch Gegenwart von Eisendrahtnetz, dessen Oberfläche ja gar nicht so groß ist, bedeutend, z. B. von 7,75 auf 10,9%, erhöhen läßt.

6. Raffinierende Destillation.

Unter diesem Namen will ich einige Prozesse besprechen, bei denen gleichzeitig mit der Destillation auch eine chemische Reinigung oder

[1]) D. R. P. 85884; vgl. auch Pantjuchow, Naphtha **1902**, 381.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1902**, 2, 1.
[3]) l. c.
[4]) Berichte **1878**, 723.
[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1910**, 195.

Veredelung der Destillate stattfindet. Das bei weitem wichtigste Verfahren dieser Art ist dasjenige von Frasch zur Entschwefelung von schwefelhaltigen Rohölen, in erster Linie derjenigen von Ohio und Kanada. Die Aufgabe der rationellen Verarbeitung dieser Rohöle hat sehr viel Mühe und Geld gekostet, da ihre Destillate einen äußerst unangenehmen Geruch besitzen und zahlreiche Versuche zur Entschwefelung der Destillate und Beseitigung ihres Gestankes entweder ganz fehlschlugen oder sich als zu kostspielig erwiesen. Erst als es Frasch gelang, die Destillation mit chemischer Reinigung auf sehr einfache Weise zu kombinieren, hat die Aufgabe eine praktische Lösung gefunden. Die Entschwefelung nach Frasch geschieht durch Behandlung der Öle mit verschiedenen Metalloxyden, hauptsächlich, wie Lunge[1]) angibt, mit einem Gemisch von 75% CuO, 15% Fe_2O_3 und 10% PbO. Diese Behandlung kann auf zweierlei Weise durchgeführt werden; entweder so, daß das Metalloxydgemisch zum siedenden Rohöl in den Destillierkesseln zugesetzt wird („Mischprozeß"), oder aber so, daß nicht das flüssige Rohöl selbst, sondern die Dämpfe der Destillate in eigens konstruierten Apparaten der Einwirkung der Metalloxyde ausgesetzt werden („Dampfprozeß"). In beiden Fällen werden die Oxyde zu Metallsulfiden umgewandelt, die dann durch Rösten wieder zu Oxyden regeneriert werden können. Welchem Schicksale dabei die organischen Reste der ursprünglichen Schwefelverbindungen unterliegen, darüber ist leider nichts verlautet worden; Oxydationsprozesse werden hier jedenfalls mit im Spiele sein. Der Schwefelgehalt der Destillate fällt nach Behandlung nach Frasch von 0,75% auf 0,08%.

Interessant — falls sich die Angaben des Erfinders bestätigen sollten — ist auch das Entschwefelungsverfahren von Blackmore[2]), der die heißen Destillatdämpfe der Einwirkung von Calciumkarbid aussetzt; es soll sich dabei Calciumsulfid bilden und der Kohlenstoff des Karbids mit dem organischen Reste der Schwefelverbindung zusammentreten; so soll z. B. aus dem Methylsulfid ein Gemisch von Äthylen und Azetylen entstehen:

$$(CH_3)_2\,S + CaC_2 = CaS + C_2H_4 + C_2H_2\,.$$

Auch für andere, nicht schwefelreiche Rohöle sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, die eine Vereinigung der Destillation mit der Raffination der Destillate in einem Prozeß erstreben. Hierher gehören die Versuche Aisinmanns[3]) über die Reduktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Behandlung der Destillatdämpfe nach Sabatier. Die Dämpfe eines Bustenari-Kerosindestillates vom spez. Gewicht 0,826 wurden, mit Wasserstoff vermischt, über reduziertem Kupfer bei ca. 220° geleitet; das spezifische Gewicht des Destillates veränderte sich dadurch zwar sehr wenig (von 0,826 auf 0,822), die Zusammensetzung zeigte aber einen anderen Charakter; der Siede-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1894**, 69.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. **1907**, 473.
[3]) Petr.-Kongreß zu Bukarest, S. 549.

beginn war von 110 auf 150° gestiegen, und während das spezifische Gewicht des bis 250° siedenden Anteils des Kerosindestillates (87,7%) 0,8192 betrug, hatte die entsprechende Fraktion des behandelten Öles (69%) ein spez. Gew. 0,8026; der über 250° siedende Rückstand des Destillates vor der Behandlung (12,3%) hatte spez. Gew. 0,8869, nach der Behandlung (31%) 0,8435. Auch Sabatier selbst in Gemeinschaft mit Haller und Senderens schlägt vor[1]), sein Reduktionsverfahren zur Desodorierung von Erdöldestillaten, speziell von Benzin und Leuchtölen, zu benutzen. Die Destillatdämpfe werden, mit Wasserstoff gemischt, über fein verteiltem Nickel (oder Kobalt u. dgl.), bei Temperaturen zwischen 150 und 350°, geleitet. Um die Kontaktsubstanz gegen die „Vergiftung" durch manche (z. B. schwefelhaltige) Verunreinigungen der Destillatdämpfe zu schützen, werden diese zuerst über erhitztem Kupfer streichen gelassen, wobei die schädlichen Bestandtteile zerstört werden.

Bemerkenswert sind schließlich einige Vorschläge, die Destillatdämpfe mittels des physikalisch-chemischen Prozesses der Adsorption zu reinigen. Der Prozeß der Adsorption wird weiter im Kapitel der Raffination der flüssigen Destillate eingehend besprochen werden. Eine Vereinigung der Adsorption mit Destillation wird nach dem Verfahren von Tweddle und Vakuum Oil Works[2]) dadurch bewirkt, daß man die Destillatdämpfe durch Tierkohle, Tonerde, kalzinierte Austernschale u. dgl. poröse Stoffe streichen läßt. Neuerdings hat die „Terpol-Akt.-Ges."[3]) zu demselben Zweck auch Torf vorgeschlagen; das mit adsorbierten Verunreinigungen der Destillatdämpfe bereicherte Torf soll als ein gutes Heizmaterial verwertet werden.

7. Wärmeökonomische Verhältnisse bei der Destillation.

Eine möglichst gute Ausnutzung der Wärme bildet die Grundlage der ökonomischen Gestaltung des Destillationsprozesses. Eine ausführliche Behandlung dieser wichtigen Frage würde ein tieferes Eingehen in die konstruktiven Verhältnisse erfordern und liegt außerhalb des Rahmens dieses Buches. Wohl aber wird es hier am Platze sein, die Prinzipien der rationellen Wärmeausnützung bei der Destillation in aller Kürze zu besprechen.

Die Wärme, die dem siedenden Rohöl von außen zugeführt wird, teilt sich zwischen dem flüssigen Öl und den Destillatdämpfen. Der erste Teil läßt sich durch die einfache Formel ausdrücken:

$$Q_1 = (100 - P)\, c\, (T - t_0)$$

wo Q_1 die Wärmemenge bezeichnet, die zum Anwärmen der die Destillier-

[1]) Chem. Rev. 1907, 319.
[2]) Singer, Technologie des Erdöls 541.
[3]) Pétr. Journ. 1911, 36.

blase verlassenden Erdölrückstände von der ursprünglichen Temperatur des Rohöls t_0 bis zur Endtemperatur der Destillation T theoretisch erfordert wird, wenn c die spezifische Wärme des Öles und P das Prozent des abgetriebenen Destillates (auf das Rohöl bezogen) bedeuten. Ist c bekannt, so läßt sich Q_1 ohne weiteres mit aller Genauigkeit berechnen. Viel schwieriger dagegen ist die Berechnung der Wärmemenge, die zum Abtreiben der P Prozente Destillates verbraucht wird; denn einerseits geht die Destillation nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines weiten Temperaturintervalles vor sich; andererseits sind die spezifischen und die latenten Verdampfungswärmen verschiedener Fraktionen verschieden. Wollte man daher diese Wärme genau berechnen, so müßte man das Destillat in möglichst engen Fraktionen auffangen und, neben der Menge (p_a) jeder Fraktion, die entsprechende Destillationstemperatur (t_a) (in Flüssigkeit gemessen!), sowie die spezifische (c_a) und die Verdampfungswärme (l_a) bestimmen; die zum Abtreiben des Destillates theoretisch erforderliche Wärmemenge Q_2 wäre dann:

$$Q_2 = \Sigma\, p_a[c_a\,(t_a - t_0) + l_a],$$

und die gesamte bei der Destillation verbrauchte Wärme:

$$Q = Q_1 + Q_2 = [100 - P]\; c\;(T - t_0) + \Sigma\; p_a[c_a\,(t_a - t_0) + l_a].$$

Eine Auswertung dieser Formel stößt in der Praxis auf sehr große Schwierigkeiten, von denen die Trennung des Destillates in viele einzelne, in möglichst engen Temperaturintervallen siedende Fraktionen noch die geringste wäre. Was aber hier einer genauen Kalkulation am meisten im Wege steht, ist die äußerst mangelhafte Kenntnis der spezifischen und der Verdampfungswärmen der einzelnen Erdölfraktionen. Man setzt daher gewöhnlich nur je einen Wert für die spezifische und für die Verdampfungswärme aller Erdölfraktionen ein, und zwar 0,5 für die spezifische und 75 bis 80 für die Verdampfungswärme[1]). Demgegenüber ist zu bemerken, daß die erste Zahl jedenfalls zu niedrig ist; die spezifische Wärme verschiedener Kohlenwasserstoffe und Erdölfraktionen beträgt ca. 0,5 bei gewöhnlicher Temperatur, wächst aber, wie es bei allen Flüssigkeiten der Fall ist, mit steigender Temperatur; nimmt man den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme gleich 0,001 an (vgl. S. 84) so gelangt man für c bei etwa 250° zu einem viel größeren Wert als 0,5, nämlich zu ca. 0,7, so daß man als den Mittelwert der spezifischen Wärme zwischen 20 und 250° etwa 0,6 annehmen kann. Andererseits sind die Werte 75 bis 80 für die latente Wärme der Destillate, wenn man von den niedrigst siedenden Fraktionen absieht, entschieden zu hoch, denn schon das bei 160° siedende Dekan hat Verdampfungswärme gleich 71 und für die zwischen 170 bis 190° siedende Fraktion des galizischen Erdöls wurde in der P. T. R. die Verdampfungswärme gleich 60 gefunden. Man wird daher die latente Wärme der

[1]) Vgl. z. B. Halaceanu, Les Fabriques de pétrole de Roumanie, 35 ff.

Kerosinfraktionen etwa mit 60, die der Schmieröle noch niedriger schätzen müssen.

Solange also die mangelnde Kenntnis der thermischen Grundwerte eine genaue Auswertung der vollständigen Formel unmöglich macht, wird es sich auch nicht lohnen, das Destillat als in enge Fraktionen zerlegt zu betrachten, und man wird sich mit der annähernden Formel begnügen müssen:

$$Q = [100 - P]\, c\,(T - t_0) + P\,[c\,(T_1 - t_0) + l], \quad \ldots\ldots\ldots \text{(I)}$$

wo T' die durchschnittliche Temperatur der Destillation, c und l die durchschnittliche spezifische, resp. Verdampfungswärme bedeuten.

Wird, wie es allgemein geschieht, mit Wasserdampf destilliert und dabei auf 1 Teil Destillat n Teile Wasserdampf verbraucht, so kommt noch die zum Verdampfen und Überhitzen von Pn Teilen Wasserdampf nötige Wärmemenge hinzu, und die Totaldestillationswärme wird gleich:

$$c\,(100 - P)\,(T - t_0) + P\,[c\,(T_1 - t_0) + l] + Pn\,[636 - t_0 + 0{,}48\,(T_2 - 100)], \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(II)}$$

wo T_2 den Überhitzungsgrad des Wasserdampfes bedeutet.

Sowohl die Destillatdämpfe wie die Ölrückstände müssen nach dem Verlassen der Destillierblase abgekühlt werden und geben die während der Destillation aufgenommene Wärme dem Kühlmittel wieder ab. Es liegt nun nahe, als solches Kühlmittel das Rohöl selbst zu benutzen, um dadurch, indem das Rohöl durch Destillatdämpfe oder Rückstände vorgewärmt wird, an der zur Destillation erforderlichen Wärme zu sparen. Dieser Gedanke liegt verschiedenen sogenannten „Regenerativsystemen" der Erdöldestillation zugrunde. Es kann dabei sowohl die Wärme der Ölrückstände, wie die der Destillatdämpfe, und schließlich diese und jene gleichzeitig zum Vorwärmen des Rohöls benutzt werden. Sehen wir nun zu, wie sich die wärme-ökonomischen Verhältnisse in diesen verschiedenen Fällen gestalten.

Die Ölrückstände haben in der Destillierblase $c\,(100 - P)\,(T - t)$ Kal. in sich aufgenommen und aufgespeichert; tritt nun dieses Öl im sogenannten Vorwärmer mit frischem Rohöl zusammen, so gibt es dem letzteren seine aufgespeicherte Wärme ab. Dieser Wärmeaustausch geht um so intensiver vor sich, je größer der Temperaturunterschied beider Öle ist, und geschieht am zweckmäßigsten nach dem sogenannten Gegenstromprinzip, d. h. so, daß die heißen Ölrückstände und das kalte, vorzuwärmende Rohöl sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Aber selbst beim besten Wärmeaustausch bleibt die Temperatur der aus dem Vorwärmer abfließenden abgekühlten Ölrückstände höher als die des eintretenden kalten Rohöls; ist diese letztere gleich t_0, so wird die Temperatur der aus dem Vorwärmer abfließenden Rückstände gleich $t_0 + \Delta$, d. h. geben die Rückstände im Vorwärmer $c\,(100 - P)\,(T - (t_0 + \Delta))$ Kal. ab.

Bei der Schätzung des Anteils (von einer irgendwie genauen Berechnung kann hier keine Rede sein), der von der aufgespeicherten

Wärme der Destillatdämpfe ausgenutzt werden kann, muß ein Umstand hervorgehoben werden, der bei derartigen Betrachtungen häufig außer acht gelassen wird; nämlich, daß die Temperatur der Destillatdämpfe stets, und nicht unbedeutend, niedriger liegt als die des entsprechenden Öles im Destillierkessel. Wenn ich also die Durchschnittstemperatur des Öles in der Destillierbatterie gleich T_1 angenommen habe, so muß die Temperatur der Destillatdämpfe beim Eintritt in den Vorwärmer um Δ_1 niedriger gesetzt werden, und die zum Vorwärmen von Rohöl zur Verfügung stehende Wärmemenge der Destillatdämpfe wird betragen:

$$P[c\,(T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta)) + l] + Pn\,[536 + 100 - (t_0 + \Delta) + 0{,}48\,(T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta))]\ \text{Kal.}, \quad \ldots\ldots\ldots \text{(III)}$$

falls der Wärmeaustausch so vollständig ist, daß die Temperatur der Destillatdämpfe im Vorwärmer bis unter 100°, d. h. bis zur Verflüssigung von Wasserdampf erniedrigt werden kann. Ist dies nicht der Fall, d. h. verläßt das Destillationswasser den Vorwärmer noch in Dampfform, so sinkt der Betrag der auszunutzenden Destillatwärme auf

$$P[c\,(T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta)) + l] + 0{,}48\,Pn\,[T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta)]\ \text{Kal.}\ldots \text{(IV)}$$

Wie man aus diesen Formeln ersieht, hängt die Vollständigkeit der Wärmeausnützung bei den regenerativen Destillationssystemen ganz wesentlich von der Größe Δ ab, d. h. vom Temperaturgefälle zwischen den aus dem Vorwärmer abfließenden Rückständen, resp. Destillaten und dem in den Vorwärmer eintretenden Rohöl. Theoretisch kann dieses Gefälle — durch entsprechende Vergrößerung der Wechselwirkungsoberfläche und der Menge des kühlenden Rohöls — beliebig klein gemacht werden. In Wirklichkeit aber ist man einerseits an gewisse Grenzen in der Dimensionierung des Vorwärmers und seiner wirksamen Oberfläche gebunden, andererseits hat man, beim kontinuierlichen Arbeitsgang, zum Abkühlen von P Teilen Destillatdämpfen und $(100 - P)$ Teilen Rückstände eben nur 100 Teile frischen Rohöls zur Verfügung. Diese Umstände werden häufig bei der Diskussion der Vorteile der regenerativen Destillation außer acht gelassen, und will ich daher unsere allgemeinen Formeln an einem wirklichen Falle praktisch auswerten. Ich nehme dazu das Rohöl von Baku, aus dem man in den letzten Jahren etwa 25% Benzin- und Kerosindestillate abzutreiben pflegt (die Schmieröldestillation lasse ich der Einfachheit halber beiseite). Die Ölrückstände (Masut) verlassen bei solchem Arbeitsgange die Destillationsbatterie mit einer Temperatur von etwa 270° und werden im Vorwärmer, bei der Temperatur des kalten Rohöls von 20°, bis auf etwa 110° abgekühlt. Die Durchschnittstemperatur des Erdöls in der Destillationsbatterie kann etwa gleich 230°, die der Destillatdämpfe bei ihrem eventuellen Eintritt in den Vorwärmer etwa gleich 200° gesetzt werden, die Temperatur des überhitzten Wasserdampfes betrage 200°, seine Menge 25% vom Destillat. Setzen wird diese Werte in unsere Formel (II) ein, so kommen wir für den Wärmeverbrauch bei

der Destillation von 100 kg Rohöl ohne jede Vorwärmung zu dem Werte von:

$$0{,}6 \cdot 75 \cdot (270—20) + 25\,[0{,}6\,(230—20) + 60] + 25 \cdot 0{,}25\,[636—20 + 0{,}48 \cdot (200—100)] = 11250 + 4650 + 4150 = 20050 \text{ Kal.}$$

Bei der Regeneration der Masutwärme allein können davon $0{,}6.75\,(270—110) = 7200$ Kal. an das frische Rohöl im Vorwärmer abgegeben, d. h. ca. 64% der Masut-, resp. 36% der Gesamtwärme wiedergewonnen werden. Durch diese Wärme würden sich 100 Teile frischen Rohöls theoretisch um $\frac{7200}{100 \cdot 0{,}5} = 144^0$, d. h. auf eine Temperatur von etwa 165^0 vorwärmen lassen. In Wirklichkeit ist allerdings die Vorwärmung infolge von Wärmeverlusten durch Strahlung sowie von Verdampfung der leichtest siedenden Fraktionen um einiges niedriger und beträgt im allgemeinen etwa 135^0.

Nun wollen wir zusehen, wie sich die weitere Wärmeökonomie — durch Ausnutzung der Destillatwärme — gestalten würde.

Vor allem ist es klar, daß, falls man die Vorwärmung mit Destillaten nach derjenigen mit Masut durchführen wollte, man auf die Ausnutzung der latenten Wärme der Wasserdämpfe verzichten müßte, da eben das „kühlende", aus dem Masutvorwärmer kommende Rohöl bereits eine Temperatur von 135^0 hat. Weiter ist zu bedenken, daß der Wärmeaustausch in Kondensatoren und also auch in Vorwärmern nicht einfach dem Unterschiede, sondern dem Quadrate des Unterschiedes der beiderseits von der Wand herrschenden Temperaturen gleich ist[1]). Soll also die Oberfläche des Destillatvorwärmers nicht ungebührend groß werden, so dürfen wir den Unterschied der Temperaturen der aus dem Vorwärmer austretenden Destillate und des eintretenden „kühlenden" Rohöls kaum kleiner als 40^0 annehmen, unter welcher Annahme die Destillate den Vorwärmer mit einer Temperatur von etwa 175^0 verlassen würden. Bei dieser Temperatur würde ein großer Teil, etwa 30%, der Destillate unverflüssigt bleiben, so daß die im Destillatvorwärmer wiederzugewinnende Wärme laut der Formel IV etwa

$$25 \cdot 0{,}7\,[0{,}6\,(200—175) + 60] + 25 \cdot 0{,}3\,[0{,}6\,(200—175)] + 0{,}48 \cdot 25 \cdot 0{,}25\,(200—175) = 1500 \text{ Kal.}$$

betragen würde. Wie man sieht, ist die durch die Ausnutzung der Destillatwärme zu erreichende Wärmeökonomie recht unbedeutend und würde die dazu erforderliche Komplikation der Destillationsanlage kaum kompensieren können. In Baku wird denn auch tatsächlich nur die Wärme der Ölrückstände ausgenutzt und auf die Regeneration der Destillatwärme verzichtet.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse dort, wo man nicht 25%, sondern bedeutend größere Mengen Benzin und Kerosin abtreibt; es ist ja ohne weiteres klar, daß die Ausnutzung der Destillatwärme

[1]) Vgl. z. B. E. Weiss, Kondensation, S. 75.

in diesem Falle viel größere Wärmeökonomie geben kann. Und in der Tat sehen wir, daß z. B. in Rumänien und Galizien, wo man bis 55% und mehr Benzin- und Kerosindestillate abtreibt, die gut eingerichteten Betriebe sowohl die Rückstände- wie auch die Destillatwärme regenerieren.

Bei der Destillation der Kerosinfraktionen, wobei der Wasserdampfverbrauch nicht groß ist, spielt auch die zur Bildung dieses Wasserdampfes erforderliche Wärme keine hervorragende Rolle in der allgemeinen Wärmebalance. Anders ist es bei der Destillation der höheren Schmierölfraktionen, wo man vorteilhaft mit großen Mengen Wasserdampf arbeitet. Hier kann die zur Bildung von Wasserdampf nötige Wärme, die zum Verdampfen des Öles erforderliche um vieles übersteigen, so daß die Wiederausnutzung dieser Wärme zu einer sehr wichtigen ökonomischen Frage werden kann. Ihre rationelle Lösung scheint diese Frage auf Grund folgender zwei Überlegungen zu finden. Einerseits haben die Schmierölfraktionen so hohe Siedepunkte, daß sie bereits bei Temperaturen über 100° sich so gut wie vollständig verflüssigen lassen. Andererseits übertrifft die latente Verdampfungswärme des Wassers um vieles diejenige Wärme, die zum Überhitzen des gesättigten Wasserdampfes auf höhere Temperaturen nötig ist. Wenn man daher die Dämpfe der Schmieröldestillate nur so weit abkühlen läßt, bis sich eben alles Öl verflüssigt hat, der Wasserdampf aber noch unverflüssigt bleibt, so kann man diesen Wasserdampf wieder durch die Überhitzer gehen lassen und dann immer wieder zur Destillation verwenden. Einen auf diesem Prinzip basierten Destillationsapparat hat z. B. Kubiersky[1]) vorgeschlagen. Es wäre dabei nur der Umstand nicht außer acht zu lassen, daß die Verflüssigung von Öldämpfen aus einem Gasstrom (also auch aus dem Strom des noch überhitzten Wasserdampfes) bei weitem nicht so leicht wie bei gleichzeitiger Wasserverflüssigung vor sich geht; man müßte daher bei der soeben besprochenen Arbeitsweise um solche Konstruktion der Kühler sorgen, daß der Wasserdampf kein Öl mit sich fortreißen könne. Weiter wäre noch zu untersuchen, ob solcher Kreislauf von Wasserdampf die Eigenschaften der Öle nicht ungünstig beeinflusse. Es müssen sich nämlich bei solcher Arbeitsweise im Wasserdampf die Zersetzungsprodukte, von denen oben die Rede war, anreichern, und es ist nicht unmöglich, daß sie die Eigenschaften der Destillate, eventuell schon durch einfaches Auflösen in diesen, verschlechtern.

8. Fraktionierte Destillation[2]).

Alle Erdölprodukte sind, wie ich schon mehrfach betont habe, Gemische von vielen chemischen Individuen, und beim gegenwärtigen

[1]) Petroleum 6, 2303.

[2]) Vgl. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen; Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation; Hausbrand, Wirkungsweise der Rektifizierapparate; S. Young, Fractional Destillation.

Stande der Erdölindustrie hätte es auch gar keinen Sinn diese Individua für sich in reinem Zustande fabrikmäßig herstellen zu wollen. Immerhin aber sucht man die Inhomogenität jedes Erdölproduktes möglichst zu beschränken und nur solche Individua darin zu belassen, deren physikalische Eigenschaften nicht zu weit auseinandergehen.

Bei Benzinen z. B., wo vollständige Verdampfbarkeit bis zu einer bestimmten (je nach dem Gebrauchszweck verschiedenen) Temperaturgrenze von größter praktischer Wichtigkeit ist, muß ein Gehalt an höher siedenden Kohlenwasserstoffen ausgeschlossen werden; andererseits aber wird in vielen Fällen auch der Gehalt an sehr niedrig siedenden Anteilen wegen Feuergefährlichkeit als unzulässig betrachtet. Bei Leuchtölen muß um möglichste Ausschaltung von schwereren und viskoseren Bestandteilen gesorgt werden. Bei Schmierölen hat die Homogenität einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Zähigkeitstemperaturkurve und somit auch auf das Schmiervermögen des Öles; auch ist es ökonomisch wichtig, die kostbareren hochentflammbaren Zylinderölkohlenwasserstoffe von den billigeren Maschinenölen möglichst vollständig zu scheiden usw. Die Destillation von Erdölprodukten wird dadurch zu einer fraktionierten Destillation, und die Aufgabe einer guten Destillationsanlage ist es, die Destillate in möglichst enge Fraktionen scheiden zu können.

Um die Theorie der fraktionierten Destillation in ihren wichtigsten Zügen zu beleuchten, glaube ich am besten zur graphischen Darstellungsweise greifen zu müssen, und zwar unter Zugrundelegung eines Gemisches von nur zwei Komponenten. Die Schlüsse, die sich aus dieser Betrachtung ziehen lassen werden, sind — sofern es sich um den allgemeinen Gang der fraktionierten Destillation handelt — auch auf komplizierte Gemische anwendbar.

Wenn wir sogenannte Gemische mit Minimum- resp. Maximumsiedepunkten beiseite lassen[1]), so kann der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen aller möglichen Gemische zweier Individuen einerseits und ihrer quantitativen Zusammensetzung andererseits durch die Kurve *ACB* (Fig. 3) dargestellt werden[2]). Die Prozentgehalte der Ge-

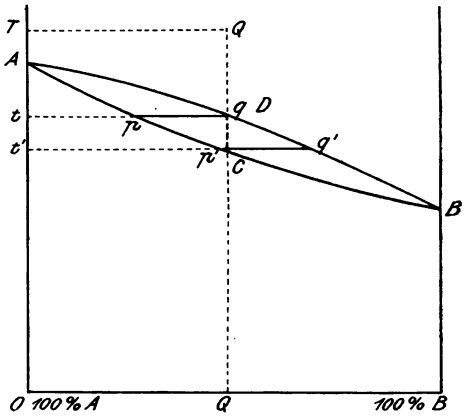


Fig. 3.

[1]) Bei der Ausscheidung einzelner Individuen in reinem Zustande würden wir auch auf dem Gebiete der Erdölchemie mit solchen Gemischen treffen — vgl. oben das Verhalten von Benzol und Hexamethylen; für die gröbere gewöhnliche Fraktionierung von Erdölprodukten kommen aber diese Fälle nicht in Betracht.

[2]) Vgl. Kuenen, l. c., S. 92.

mische an der niedriger siedenden Komponente B sind hier auf der Abszissenachse, die entsprechenden Siedetemperaturen (d. h. Temperaturen des Siedebeginnes) auf der Ordinatenachse aufgetragen. Wird nun ein auf dieser Kurve liegendes Gemisch zum Sieden gebracht, so hat der sich entwickelnde Dampf nicht dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit, sondern ist an der niedriger siedenden Komponente relativ reicher. Lassen wir nun einen verschwindend kleinen Teil des Gemisches verdampfen, so können wir sagen, daß das Verhältnis $\frac{B}{A}$ in der Flüssigkeit so gut wie unverändert bleibt, in der kleiner entwickelten Dampfmenge dagegen gleich $c \cdot \frac{B}{A}$ wird, wo $c > 1$. Die Zusammensetzung des Dampfes, der mit dem Gemische p im Gleichgewicht steht, läßt sich also durch irgendeinen Punkt q darstellen; seine Temperatur ist, wie der Versuch zeigt, etwas niedriger als die des siedenden Gemisches p; da aber dieser Unterschied nicht bedeutend und für die weiteren Betrachtungen belanglos ist, kann er vernachlässigt und die Linie pq als zur Abszissenachse parallel betrachtet werden. Ich sprach soeben von Bildung einer verschwindend kleinen Dampfmenge; diese Beschränkung ist gemacht worden, damit wir die Zusammensetzung der Flüssigkeit als unverändert betrachten können. Selbstverständlich aber kommt es hier wie bei allen chemischen Gleichgewichten auf absolute Mengen nicht an; wir könnten zu unserem Gemisch p von der Zusammensetzung $\frac{B}{A}$ und Temperatur t^0 eine beliebige Menge Dampf von der Zusammensetzung $c \cdot \frac{B}{A}$ und derselben Temperatur t^0 von außen her zuführen, ohne daß das Gleichgewicht gestört werden würde. Mit anderen Worten wir können sagen: bei der Temperatur t^0 stehen das flüssige Gemisch $p = \frac{B}{A}$ und der Dampf $q = c \cdot \frac{B}{A}$ im Gleichgewicht, oder, wie man es auch ausdrückt, bilden koexistierende Phasen. Auf ähnliche Weise können wir zu jedem beliebigen A-B-Gemische die entsprechende koexistierende Dampfphase angeben, und so erhalten wir die zweite Kurve ADB — die sogenannte Dampfkurve. Alle Schnittpunkte der beiden Kurven ACB und ADB mit parallel zur Abszissenachse verlaufenden Geraden stellen paarweise koexistierende Flüssigkeits- und Dampfphasen vor, und zwar bei Temperaturen, die durch die entsprechenden Ordinaten angegeben sind.

Wir können zu demselben Kurvenpaar ADB und ACB auch auf anderem Wege gelangen. Nehmen wir einen gemischten A-B-Dampf von der Zusammensetzung q und Temperatur T; sein Zustand wird auf auf unserem Diagramm durch den Punkt Q dargestellt. Lassen wir diesen Dampf sich abkühlen, so tritt, solange seine Temperatur oberhalb t bleibt, keine weitere Veränderung ein; wird aber die Temperatur t erreicht, so beginnt die Rückkondensation des Dampfes. Wir können nun theoretisch die weitere Abkühlung so beschränken, daß die kon-

sierte Menge im Verhältnis zur Dampfmenge verschwindend klein ist. Dann bleibt die Zusammensetzung des Dampfes unverändert, das Kondensat muß aber an der höher siedenden, d. h. leichter kondensierenden Komponente reicher sein. Da dieses Kondensat und der Dampf bei betreffender Temperatur t im Gleichgewicht untereinander stehen, und da das Gleichgewicht, wie gesagt, nur von Zusammensetzung der Phasen und nicht von deren Mengen abhängt, so muß dem Dampfe q dieselbe flüssige Phase entsprechen, welche ihrerseits beim beginnenden Sieden einen Dampf von der Zusammensetzung q bilden würde. Mit anderen Worten müssen die Flüssigkeiten, die aus den gerade im Kondensationsbeginn befindlichen Dampfphasen sich ausscheiden, auf derselben Kurve ACB liegen, die bei der umgekehrten Betrachtung die Siedetemperatur darstellt. Die Kurve ADB kann daher auch Kondensations-, ACB auch Flüssigkeitskurve genannt werden.

Wollen wir nun das Sieden irgendeines Gemisches genauer verfolgen und zu diesem Zwecke zwei Grenzfälle betrachten: 1. eine kleine Menge Flüssigkeit siedet in einem relativ sehr großen Gefäß; 2. die Menge der Flüssigkeit ist groß, das Siedegefäß klein. Im ersten Falle kann es nun vorkommen, daß die gesamte Flüssigkeit verdampft, noch ehe das Siedegefäß sich mit Dämpfen so weit füllt, daß eine Destillation beginne; der entwickelte Dampf wird also dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit haben, seine Temperatur wird aber notwendigerweise höher sein müssen, da während des Siedens eines Gemisches in dem Maße, als die niedriger siedende Komponente entweicht und die weniger flüchtige sich in der flüssigen Phase anreichert, die Temperatur ununterbrochen steigen muß. Der Zustand im Siedegefäß nach dem Verdampfen der gesamten Flüssigkeit wird sich somit durch den Punkt q (Diagramm Fig. 4) darstellen lassen. Aber ganz unmittelbar bevor dieser Zustand erreicht sein wird, wird die letzte Spur der noch flüssigen Phase gemäß dem oben Gesagten die Zusammensetzung p' haben. Mit anderen Worten: wenn wir den Siedeprozeß so führen, daß der gesamte gebildete Dampf mit dem flüssigen Rest in Berührung bleibt, so ist der maximale Grenzwert für die Anreicherung der Komponente A in dem letzten Rest der Flüssigkeit durch den Punkt p' gegeben, in dem eine aus q zur Abszissenachse geführte Parallele die Siedekurve schneidet.

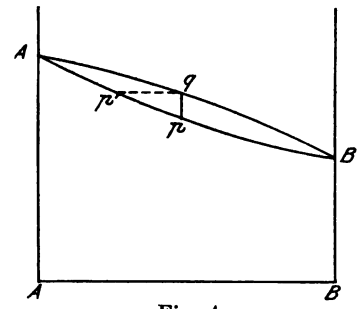


Fig. 4.

Im zweiten Falle, der der früher behandelten Fiktion von der unendlich kleinen Dampfbildung nahe kommt, wird die zum Anfüllen des Siedegefäßes und Beginn der Destillation nötige Dampfmenge relativ sehr klein sein, die Zusammensetzung der Flüssigkeit wird sich nach der Abgabe dieser kleinen Dampfmenge nur wenig ändern und die

Temperatur nur wenig steigen; der Zustand im Siedegefäße beim Beginne der Destillation wird sich somit durch Punkte p_1 (Zusammensetzung der Flüssigkeit) und q_1 (Zusammensetzung des Dampfes) darstellen lassen (Diagramm Fig. 5).

Das Gemisch p_1 siedet nun weiter, d. h. gibt seinerseits eine kleine Menge Dampf ab, die die erste Dampfportion aus dem Gefäße verdrängt und mit dem sich nun die Flüssigkeit ins Gleichgewicht setzt; die Temperatur steigt dadurch auf t_2, die Zusammensetzung der flüssigen Phase wird p_2, die der Dampfphase q_2. Dann, nach Abfuhr auch dieses Dampfes aus dem Siedegefäß, führt die Fortsetzung des Prozesses zu den koexistierenden Phasen p_3 und q_3, bei der Temperatur t_3 usw. Auf diese Weise rückt im Laufe der Destillation die Zusammensetzung des flüssigen Restes längs dem aufsteigenden Aste der Kurve pA nach links hinauf und, während im ersten Falle für die Anreicherung der Komponente A in der flüssigen Phase ein Grenzwert p' gegeben war, kann hier, wo der Dampf ständig abgeführt wird, die letzte Spur des flüssigen Restes in ihrer Zusammensetzung dicht an die reine Komponente A heranrücken.

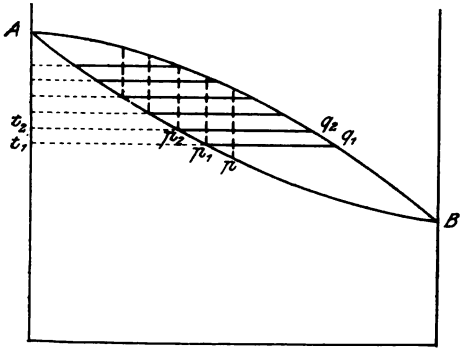


Fig. 5.

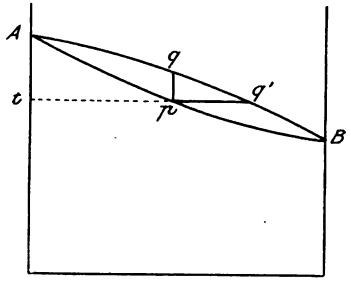


Fig. 6.

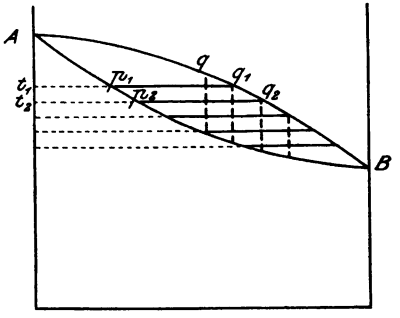


Fig. 7.

Ganz analoge Fälle haben wir auch beim umgekehrten Prozeß der Dampfkondensation. Wenn wir vom Dampfe q ausgehen (Diagramm Fig. 6), können wir ihn durch einmalige Abkühlung bis t^0 zur totalen Kondensation bringen; wir erhalten dann ein flüssiges Gemisch p von derselben Zusammensetzung wie der Dampf q, und eine verschwindend kleine Menge Dampf von der Zusammensetzung, die dem Punkte q' entspricht. Wir können aber die Kondensation auch stufenweise vor

sich gehen lassen, indem wir den Dampf q zuerst auf t, abkühlen (Diagramm Fig. 7), die dabei ausgeschiedene kleine Menge Flüssigkeit p_1 ableiten, den Dampf q_1 wiederum auf t_2 abkühlen, die kondensierte Flüssigkeit p_2 ableiten, den Dampf q_2 auf t_3 abkühlen usw. Die Zusammensetzung der Dampfphase bewegt sich längs dem absteigenden Aste qB nach rechts, bei jedesmaliger Abkühlung nimmt der Gehalt an der Komponente B im Dampfe zu, und während bei der einmaligen totalen Kondensation der Gehalt an B auch in den letzten Spuren von Dampf nicht über q' steigen kann, tritt bei der zweiten Behandlungsweise die Zusammensetzung der letzten Portion Dampf dicht an die reine Komponente B heran. Man sieht somit, daß die stufenweise Destillation die Ausscheidung in reinem Zustande der schwerer siedenden, die stufenweise Kondensation die der leichter siedenden Komponente begünstigt[1]).

Beide Operationen aber sind in dieser primitiven Form sehr wenig ergiebig, d. h. liefern im besten Falle nur sehr kleine Ausbeuten der einen oder der anderen Komponente. Will man greifbarere Resultate erzielen, so müssen die beiden Operationen — Destillation und Kondensation — möglichst viele Male wiederholt und miteinander kombiniert werden. Dieses auf einfachste Weise zu bewerkstelligen, ist die Aufgabe der sogenannten Rektifizierapparate.

Das Prinzip der Rektifizierapparate besteht darin, daß die Dämpfe aus der Destillierblase nicht direkt in den Kühler gelangen, sondern in eine vertikale Kolonne geleitet werden, die eine mehr oder weniger große Anzahl von sogenannten Tellern oder Böden in sich enthält. In dem Maße, als der Dampf in der Kolonne nach oben steigt, tritt in ihm infolge der Abkühlung eine stufenweise Kondensation ein; die Kondensate sammeln sich auf den Tellern und, nachdem sie hier eine gewisse Höhe erreicht haben, fließen durch spezielle Röhrchen nach unten ab. Der aus der Blase neu nachkommende Dampf findet aber keinen freien Durchgang in der Kolonne, sondern kann jeden Boden nur so passieren, daß er dabei das hier angesammelte Kondensat („Phlegma") durchstreift. Dabei wärmt der heiße Dampf das kältere Phlegma wieder auf, so daß dieses von neuem aufkocht, d. h. seine leichter siedende Bestandteile als Dampf abgibt, während umgekehrt aus dem frischen Dampf, indem er sich durch das Phlegma abkühlen läßt, die schwerer siedende Bestandteile kondensiert und auf dem Teller zurückgelassen werden.

Um die Wirkungsweise einer Rektifizierkolonne besser zu verstehen, wollen wir wieder zu unserer graphischen Darstellungsweise zurückgreifen. Ich muß aber zuerst auf eine noch nicht erwähnte Eigentümlichkeit dieser Darstellungsweise hindeuten, die darin besteht, daß die betreffenden Diagramme nicht nur die Zusammensetzung, sondern

[1]) Die Stufen können natürlich infinitesimal klein gewählt werden, wodurch die Destillation (resp. Kondensation) zu einer kontinuierlichen wird; der wesentliche Unterschied gegenüber den Schemen II und IV liegt hier eben nur darin, daß die Dämpfe (resp. Kondensate) unmittelbar nach ihrer Ausscheidung aus dem Siederaum (resp. Kühler) abgeführt werden.

auch die relativen Mengen der beiden Phasen in jedem Momente des des Siedens, resp. der Kondensation veranschaulichen[1]). Es sei nämlich

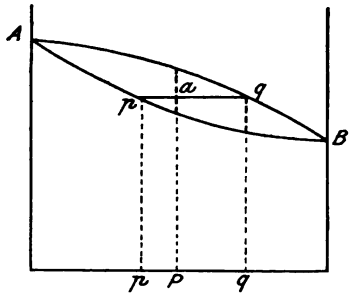


Fig. 8.

M die Gesamtmenge der Komponenten A und B, die sich im gegebenen Momente im Siedegefäße befindet, m die Menge der flüssigen, n der Dampfphase; P sei die Zusammensetzung des Gesamtgemisches (also des Gemisches, bevor es zu sieden begonnen und sich in zwei Phasen gespalten hat); p die Zusammensetzung der flüssigen, q die der Dampfphase (Diagramm Fig. 8); aus den beiden Gleichungen:

$$M = m + n, \text{ und}$$

$$MP = mp + nq$$

folgt, daß:

$$\frac{m}{n} = \frac{q-P}{P-p}$$

d. h. die relativen Mengen der flüssigen und der Dampfphase können durch die Schnittstücke aq, resp. pa, das Verhältnis der Dampfmenge zur Menge des Gesamtgemisches durch $\frac{pa}{pq}$, das Verhältnis der Menge der flüssigen Phase zur Menge des Gesamtgemisches durch $\frac{aq}{pq}$ dargestellt werden.

Für die Betrachtung der Wirkungsweise der Rektifizierkolonne wähle ich nun wieder ein binäres Gemisch von A und B und nehme an, daß der Dampf die Destillierblase mit der Temperatur t und Zusammensetzung q verläßt, so daß sein Zustand durch den Punkt q dargestellt werden kann (Diagr. Fig. 9). Ich nehme weiter an, daß die Kolonne nur 10 Böden enthält. Da der Dampf die Kolonne als nahezu reine Komponente B verlassen muß (nahezu — weil die Ausscheidung der letzten Spuren von A gewöhnlich außerhalb der eigentlichen Kolonne, im sogenannten Kondensator, geschieht, wovon weiter mehr), so kann die Temperatur auf dem letzten Boden die Siedetemperatur des reinen B nur um weniges übersteigen; sie sei t_{10}, und der letzte Boden kann durch die Linie $p_{10}\, q_{10}$ dargestellt werden. Zwischen diesen beiden extremen Temperaturen — t und t_{10} — sind nun die Temperaturen aller übrigen Böden begriffen, und es liegt ganz in unserer Hand, durch verschiedene Verteilung der Böden oder durch entsprechende Wärmeisolation diesen Temperaturintervall $t - t_{10}$ zwischen den einzelnen Böden nach Belieben zu verteilen. Ich nehme nun zuerst an, daß die Abkühlung der Kolonne auf ihrer ganzen Höhe eine gleichmäßige, d. h. der Temperaturabfall zwischen je zwei benachbarten Böden der gleiche ist. Dann lassen sich alle Böden durch die gleich weit voneinander

[1]) Kuenen, l. c., S. 52, 92.

abstehenden Linien p_1q_1, p_2q_2 .....usw., und der Gang der Rektifikation durch die mit Pfeilen versehenen Linien qm_1, q_1m_2 ....., resp. p_1n_1, p_2n_1 ..... darstellen; die Linien qm_1, q_1m_2 ..... beziehen sich auf den hinaufsteigenden Dampf, die Linien p_1n, p_2n_1 .... auf das hinabfließende Phlegma. Der Prozeß geht folgendermaßen vor sich. Der Dampf q wird auf dem ersten Boden in Dampf q_1 und Phlegma p_1 zerlegt; nach der oben bewiesenen Gleichung verhält sich die Menge

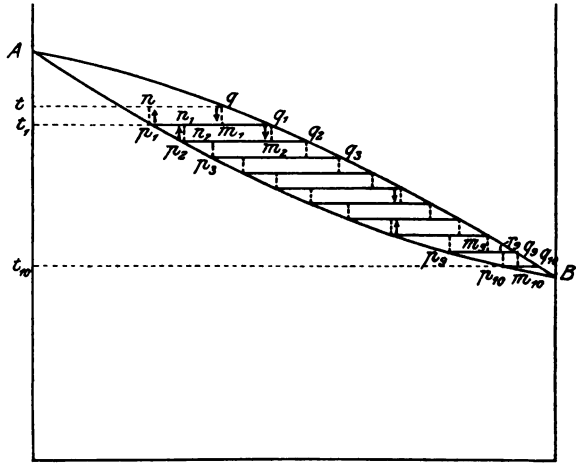


Fig. 9.

des ersten zu der Menge des zweiten wie p_1m_1 zu m_1q_1 oder, wenn die Menge des zuerst entwickelten Dampfes q gleich M ist, beträgt die Menge von $q_1 = M.\frac{p_1m_1}{p_1q_1}$, die Menge des Phlegma $p_1 = M.\frac{n_1q_1}{p_1q_1}$. Der Dampf q_1 steigt weiter hinauf und wird auf dem zweiten Boden seinerseits in Dampf q_2 und Phlegma p_2 zerlegt; die Menge von q_2 ist gleich $q_1.\frac{p_2m_2}{p_2q_2} = M.\frac{p_1m_1}{p_1q_1}.\frac{p_2m_2}{p_2q_2}$, die Menge von p_2 gleich $M.\frac{m_1q_1}{p_1q_1}.\frac{m_2q_2}{p_2q_2}$. So geht es weiter, bis schließlich der zuerst entwickelte Dampf auf den letzten Boden gelangt und sich hier in Dampf q_{10} und Phlegma p_{10} zerlegt. Die Menge des nunmehr der reinen Komponente B nahen Dampfes ist $M' = M.\frac{p_1m_1}{p_1q_1}.\frac{p_2m_2}{p_2q_2}.....\frac{p_{10}m_{10}}{p_{10}q_{10}}$. Dieser Dampf wird in den Kondensator geleitet. Die Phlegmen aber fließen von einem Boden zum andern herunter und schließlich wieder in die Blase zurück und werden auf jedem Boden durch den von unten entgegenströmenden heißen Dampf wieder zum Sieden gebracht. So bildet das Phlegma p_{10} auf dem neunten Boden den Dampf q_9 und das Phlegma p_9, das Phlegma p_9 siedet auf dem Boden 8 usw. Auch die Mengen dieser sekundären

Dämpfe und Phlegmen lassen sich leicht angeben, z. B. ist die Menge des auf dem neunten Boden aus dem Phlegma p_{10} gebildeten Dampfes gleich $p_{10} . \frac{p_9 n_9}{p_9 q_9}$, usw. Um aber die Sache nicht unnütz zu komplizieren, will ich nur bei der Betrachtung des primären Dampfes stehen bleiben, da ja die aus den Phlegmen auf verschiedenen Böden sekundär, tertiär usw. gebildeten Dämpfe denselben Weg zurückzulegen haben und sich somit beim Aufsteigen ebenso wie der primäre verhalten.

Bei genauerer Betrachtung der Formel und des Diagramms sieht man, daß die Größe M', die die relative Menge des in der Kolonne rektifizierten Dampfes B angibt, aus Faktoren besteht, deren Wert vom ersten bis zum zehnten ständig, und zwar zuletzt ganz besonders stark abnimmt. Dies will sagen, daß in unserem Falle auch die relative Ausbeute an rektifiziertem Dampfe auf den letzten Böden ganz enorm abnimmt, wodurch die ganze Arbeit der Kolonne zu einer sehr wenig effektiven wird.

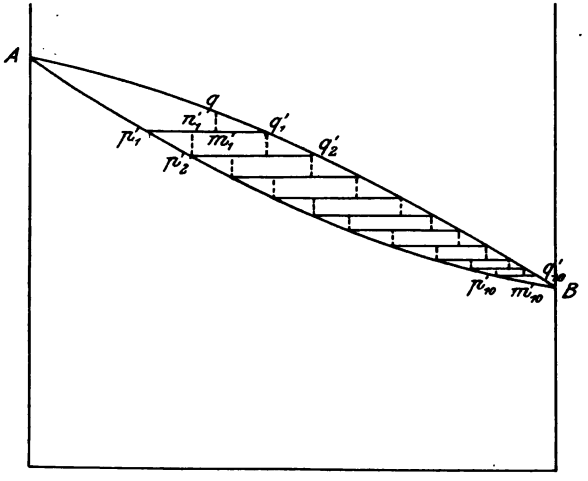


Fig. 10.

Verteilen wir nun die Temperaturintervalle zwischen den Böden auf andere Weise, indem wir sie im Anfange der Kolonne größer, am oberen Ende kleiner wählen, wie es das Diagramm Fig. 10 zeigt. Die Menge des rektifizierten Dampfes wird jetzt durch das Produkt M'' gleich $M . \frac{p_1' m_1' . p_2' m_2'}{p_1' q_1' p_2' q_2'} \ldots\ldots \frac{p_{10}' m_{10}'}{p_{10}' q_{10}'}$ angegeben, dessen erste Faktoren zwar etwas kleiner, die letzten dafür um vieles größer sind als die entsprechenden Faktoren des Produktes M'. Es ließe sich nun mathematisch beweisen, ist aber schon ohne weiteres einleuchtend, daß das Produkt M'' größer als das Produkt M' ist. Mit anderen Worten: die Ergiebigkeit einer Rektifizierkolonne steigt, wenn man durch ent-

sprechende Verteilung der Böden und Isolation der Kolonne dafür sorgt, daß die Temperaturintervalle zwischen den Böden im oberen Teil der Kolonne möglichst klein werden.

Dieselbe Betrachtungsweise führt uns auch zum Verständnis der Bedeutung des sogenannten Kondensators (auch „Dephlegmator" genannt). Die Ausscheidung der Komponente B im reinen Zustande mittels der Kolonne allein würde eine Anhäufung von einer sehr großen Anzahl Böden im oberen Teile der Kolonne erfordern, da ja die Dephlegmation auf Böden stufenweise geschieht und, wie wir soeben gesehen haben, diese Stufen um so kleiner gemacht werden müssen, je mehr wir uns der reinen Komponente B nähern. In diesem Stadium des Prozesses ist es daher vorteilhaft, auf die Rektifikation des hier sich bildenden Phlegmas an Ort und Stelle zu verzichten und statt dessen zu der kontinuierlichen einfachen Dephlegmation des Schemas V zurückzugreifen. Dieses eben ist die Aufgabe des Kondensators, der nichts anderes ist als ein Kühler mit regulierter Temperatur; und zwar wird hier eine Temperatur eingehalten, die der Siede- d. h. auch der Kondensationstemperatur des reinen B nahezu gleich ist. Je genauer die Temperatur des Kondensators reguliert wird und je näher sie der Kondensationstemperatur des B kommt, um so vollständiger ist der Reinheitsgrad des Endproduktes.

Auf den Diagrammen Fig. 9 und 10 hatten wir ein Gemisch vor uns, das an der Komponente B bereits reich war. Für solche Fälle dagegen, wo das Ausgangsgemisch an B sehr arm ist, läßt sich auf ganz analoge Weise zeigen, daß eine Verkleinerung des Temperaturgefälles auch im unteren Teile der Kolonne für die Ergiebigkeit der Kolonne günstig ist.

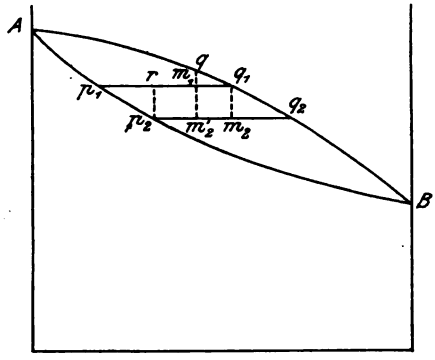


Fig. 11.

Aus unserem Diagramm ist auch die Bedeutung der Anzahl von Böden für die Ergiebigkeit einer Kolonne leicht zu ersehen. Daß eine Kolonne um so besser arbeiten muß, je mehr Böden sie enthält, ist selbstverständlich, da sie ja eben diesen Böden ihre Wirksamkeit verdankt. Es wird aber nicht unnütz sein, den Sinn dieses „besser" genauer zu analysieren. Nehmen wir an, daß wir einen Boden, z. B. den ersten, weglassen; der aus der Destillierblase kommende Dampf ergibt nun auf dem zweiten Boden den Dampf q_2 in einer Menge gleich $M \cdot \frac{p_2 m_2'}{p_2 q_2}$ (Diagr. Fig. 11), während die Menge des gleichen Dampfes q_2 im ersten Falle, beim Vorhandensein auch des ersten Bodens, gleich $M \cdot \frac{p_1 m_1 \cdot p_2 m_2}{p_1 q_1 \cdot p_2 m_2}$

war; es läßt sich leicht nachweisen, daß der letztere Ausdruck der größere ist[1]). Dasselbe wird sich auch beim Weglassen weiterer Böden ergeben; d. h. es wird um so weniger Dampf den obersten Boden der Kolonne erreichen und, umgekehrt, um so mehr Phlegma wird in die Destillierblase zurückfließen, je kleiner die Anzahl der Böden ist. Dieses Phlegma wird in der Blase wieder verdampft werden müssen, und so kommen wir zum Schluß, daß, je weniger Böden eine Kolonne enthält, um so mehr Heizstoff wird verbraucht werden müssen, um denselben Grad der Rektifikation und dieselbe Menge des Rektifikats zu erzielen. Von diesem Standpunkte aus erscheint es in vielen Fällen sehr zweckmäßig, die Rektifizierkolonne statt Böden und Tellern mit einer sogenannten „Füllung" zu versehen, als die man Glasscherben, Metallkugeln, mit Rippen versehene Metallstäbe u. dgl. benutzt. Jedes einzelne Stück wirkt hier als Kondensationszentrum, so daß das Ganze einer mit sehr großer Anzahl von Böden versehenen Kolonne gleichkommt. Es ist hier nicht der Ort, die Vor- und Nachteile dieser beiden Kolonnentypen zu diskutieren. Ich werde mich mit der Bemerkung begnügen, daß die Kolonnen mit Füllung, die für den Laboratoriumsgebrauch wohl die bequemsten sind, im Fabrikbetriebe die Gefahr bieten, daß der untere Teil der Kolonne sich leicht mit dem Phlegma vollfüllt, was den Durchgang der Dämpfe sehr erschwert und die Arbeit zu einer unregelmäßigen macht. Auch ist der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit des Füllmaterials auf die Verteilung des Temperaturgefälles innerhalb der Kolonne zu berücksichtigen; eine zu große Wärmeleitfähigkeit kann nämlich eine unerwünschte Vergrößerung des Temperaturgefälles im oberen Teile der Kolonne nach sich ziehen. Daß — bei gleichen äußeren Dimensionen — eine Bödenkolonne größere Mengen Dampf in der Zeiteinheit durchlassen kann, als eine solche mit Füllung, ist ohne weiteres klar.

Die Betrachtung unserer Diagramme erlaubt noch weitere Schlüsse über die Prinzipien der Rektifizierkolonnen zu ziehen. Es war z. B. mehrfach die Frage aufgeworfen, ob es nicht vorteilhaft wäre, das Phlegma aus dem Kondensator, statt es insgesamt dem obersten Boden zuzuführen, auf mehrere Böden zu verteilen, oder, im allgemeinen, ob es ratsam ist, den Strom des Phlegma einen oder mehrere Böden überspringen zu lassen[2]). Diese Frage muß negativ beantwortet werden. Denn z. B. beim Ableiten des Phlegma p_8 statt des 7. auf den 6. Boden erhalten wir hier den Dampf q_6 in einer Menge gleich $p_8 \cdot \frac{p_6 n}{p_6 q_6}$ und durch

[1]) Man kann nämlich statt der Größen $M \cdot \frac{p_1 m_1 \cdot p_2 m_2}{p_1 q_1 \cdot p_2 q_2}$ und $M \cdot \frac{p_2 m_2'}{p_2 q_2}$ die Größen $\frac{p_1 m_1}{p_1 q_1}$ und $\frac{p_2 m_2'}{p_2 m_2}$ in Vergleich ziehen; nun ist $\frac{p_1 m_1}{p_1 q_1} = \frac{p_2 m_2' + p_1 n}{p_2 m_2 + p_1 n}$; da aber $\frac{p_2 m_2'}{p_2 m_2}$ ein echter Bruch ist, so erfährt seine Bedeutung bei Zugabe eines und desselben Addendums zum Zähler und zum Nenner eine Vergrößerung.

[2]) Dieses findet z. B. in dem bekannten Laboratoriumsdephlagmator von Glinsky statt.

partielle Kondensation dieses Dampfes auf dem Boden p_7q_7 den Dampf q_7 in einer Menge gleich $p_8 \cdot \frac{p_6n \cdot p_7m}{p_6q_6 \cdot p_7q_7}$ (Diagr. Fig. 12). Kommt dagegen das Phlegma p_8 zuerst auf den 7. Boden, so werden hier aus ihm der Dampf q_7 in einer Menge $p_8 \cdot \frac{p_7o}{p_7q_7}$ und das Phlegma $p_7 = p_8 \cdot \frac{oq_7}{p_7q_7}$ gebildet; dieses letztere bildet dann auf dem 6. Boden den Dampf $q_6 = p_8 \cdot \frac{oq\,p_7 \cdot p_6r}{p_7q_7 \cdot p_6q_6}$ und dieser auf dem 7. Boden wiederum den Dampf q_7 in einer Menge $p_8 \cdot \frac{oq_7 \cdot p_6r \cdot p_7m}{p_7q_7 \cdot p_6q_6 \cdot p_7q_7}$. Die Gesamtmenge des aus dem Phlegma p_8 gebildeten Dampfes q_7 ist somit: beim Passieren des Bodens p_7q_7 gleich $p_8 \cdot \frac{p_7o}{p_7q_7}$ $+ p_8 \cdot \frac{oq_7 \cdot p_6r \cdot p_7m}{p_7q_7 \cdot p_6q_6 \cdot p_7q_7}$, beim Überspringen dieses Bodens gleich $p_8 \cdot \frac{p_6n \cdot p_7m}{p_6q_6 \cdot p_7q_7}$. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß die erste Größe größer als die zweite ist[1]).

Des weiteren sind Behauptungen aufgestellt worden, daß es nicht richtig sei, den aufsteigenden Dampf mit dem Phlegma in direkte Berührung zu bringen, sondern daß es sich vielmehr empfehle, das Anwärmen der Phlegmen durch den neu zuströmenden Dampf ohne solche Berührung zu bewerkstelligen[2]). Diesen Vorschlägen liegt die Annahme zugrunde, daß das Phlegma, indem es an der niedrig siedenden Komponente B ärmer ist als der mit ihm in Berührung kommende Dampf, diese Komponente aus dem Dampf in sich aufnehme und auflöse. Ein Blick auf unser Diagramm genügt aber, um das Irrtümliche dieser Grundannahme klarzulegen. Denn z. B. der vom ersten Boden hinaufströmende Dampf q_1 scheidet bei der Temperatur des zweiten Bodens das Phlegma p_2 und den Dampf q_2 aus; beide — das Phlegma p_2 und der Dampf q_2 — befinden sich mit anderen Worten im Gleichgewichte.

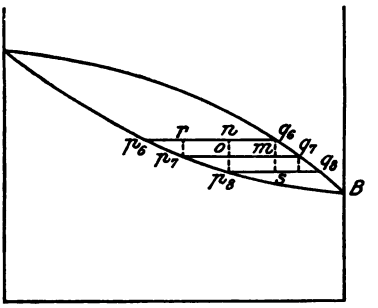


Fig. 12.

[1]) Statt der Größen $p_8 \cdot \frac{p_7o}{p_7q_7} + p_8 \cdot \frac{oq_7 \cdot p_6r \cdot p_7m}{p_7q_7 \cdot p_6q_6 \cdot p_7q_7}$ und $p_8 \cdot \frac{p_6n \cdot p_7m}{p_6q_6 \cdot p_7q_7}$ lassen sich nämlich die Größen $p_7o \cdot p_7q_7 \cdot p_6q_6 + oq_7 \cdot p_6r \cdot p_7m$ und $p_6n \cdot p_7m \cdot p_7q_7$ in Vergleich ziehen; nun ist

$p_7o \cdot p_7q_7 \cdot p_6q_6 + oq_7 \cdot p_6r \cdot p_7m = p_7q_7 \cdot p_7o \cdot p_7m + p_7q_7 \cdot p_7o \cdot p_6r + oq_7 \cdot p_6r \cdot p_7m$;

$p_6n \cdot p_7m \cdot p_7q_7 = p_7m \cdot p_7q_7 \cdot p_7o + p_7m \cdot p_7q_7 \cdot p_6r$

$= p_7m \cdot p_7q_7 \cdot p_7o + p_7m \cdot p_6r \cdot p_7o + p_7m \cdot p_6r \cdot oq_7$;

$p_7q_7 \cdot p_7o \cdot p_6r$ ist aber größer als $p_7m \cdot p_7o \cdot p_6r$.

[2]) Vgl. z. B. das D.R.P. 193216 von Ponomavjew.

Nun fließen von oben, d. h. vom dritten Boden aus, das Phlegma p_3 herunter, dieses aber ist an der flüchtigeren Komponente B reicher als das Phlegma p_2; und war dieses letztere mit dem Dampfe q_2 im Gleichgewicht, so kann das B-reichere Phlegma p_3 erst recht kein B aus dem Dampfe q_2 hinauslösen, sondern muß einen Teil der in ihm enthaltenen Komponente B an den Dampf q_2 abgeben. Die direkte Berührung von Dampf und Phlegma ,weit davon, schädlich zu sein, muß also umgekehrt als ein die Rektifikation höchst förderndes Moment betrachtet und daher möglichst innig gemacht werden.

Bei allen bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, daß das Sieden des zu fraktionierenden Gemisches immer mit derselben Geschwindigkeit geschieht. Ich will nun einige Worte über den Einfluß der verschiedenen Destillationsgeschwindigkeit auf den Verlauf des Fraktionierungsprozesses sagen. Man hört oft die Meinung aussprechen, daß die Rektifikation um so vollständiger ist, je langsamer man destilliert. In dieser allgemeinen Form ist der Satz entschieden zu weitgehend. Es ist wahr, daß ein gegebener Rektifizierapparat, solange seine Wärme unverändert bleibt, nur bei einer bestimmten Geschwindigkeit des Siedens gut funktioniert; diese Geschwindigkeit muß nämlich eine solche sein, daß der Dampf bis zu seinem Austritt aus der Kolonne sich auf die dem Siedepunkte der Komponente B nahekommende Temperatur abzukühlen gerade Zeit hat. Läßt man das Gemisch langsamer sieden, so fällt die Temperatur innerhalb der Kolonne so stark ab, daß ein großer Teil der Komponente B sich verflüssigt und als Phlegma in die Blase zurückfließt. Wird umgekehrt schneller destilliert, so ist die Abkühlung des Dampfes ungenügend, so daß der Dampf die Kolonne mit einer höheren Temperatur und folglich mit einem größeren Gehalt an der Komponente A verläßt. Daraus folgt aber nicht, daß man mit der gegebenen Kolonne die gewünschte Rektifikation bei einem schnelleren Arbeitsgang überhaupt nicht erzielen kann, sondern nur, daß man Hand in Hand mit dem Tempo der Destillation auch die Wärmeisolation der Kolonne ändern muß. Für den Erfolg der Dephlegmation ist eben — bei gegebener Konstruktion der Kolonne — nur die Verteilung des Temperaturgefälles auf verschiedenen Böden maßgebend; wird — beim schnelleren Gang der Destillation — durch stärkere Abkühlung der Kolonne dafür gesorgt, daß diese Verteilung unverändert bleibt und daß somit die Dämpfe aus der Kolonne mit derselben Temperatur wie beim langsamen Arbeitsgange entweichen, so bleiben sowohl der Reinheitsgrad der rektifizierten Dämpfe wie auch ihre relative Ausbeute (d. h. das Verhältnis ihrer Menge zur Menge des gleichzeitig gebildeten Phlegmas) unverändert[1]). Eine Benachteiligung der Rektifikation wird erst dann eintreten, wenn das Sieden so intensiv wird, daß die Dämpfe durch die Phlegmen zu stürmisch passieren oder die Phlegmen nicht Zeit

[1]) Dies allerdings unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der Dampfbildung aus einem Flüssigkeitsgemische auf die Zusammensetzung des Mischdampfes keinen Einfluß hat; ob dieses wirklich zutrifft, scheint noch nicht untersucht worden zu sein.

finden, regelmäßig nach unten abzufließen usw. Es folgt daraus, daß die verbreitete Meinung — es sei unter allen Umständen vorteilhaft, für eine möglichst gute Wärmeisolation der Kolonne zu sorgen — nicht als richtig anerkannt werden kann; sondern daß jeder Kolonne und für jeden konkreten Gebrauchsfall ein bestimmtes Optimum der Wärmeisolation entspricht, bei dem sowohl der Rektifikationsgrad und relative Ausbeute, wie auch die Ergiebigkeit der Kolonne (d. h. die absolute Ausbeute am Rektifikat) ihr Maximum erreichen.

Um die Besprechung der allgemeinen Theorie der fraktionierten Destillation abzuschließen, muß ich noch einige Worte über den Einfluß des Vakuums und der Dampfdestillation auf die Fraktionierung sagen. Beiden Arbeitsweisen — Fraktionierung im Vakuum, resp. unter Durchleiten von Wasserdampf[1]) — ist der wesentliche Umstand gemeinsam, daß die Dampfentwicklung des Gemisches bei niedrigerer Temperatur als unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, resp. ohne Dampfdurchleiten geschieht. Die Frage über den Einfluß der genannten Faktoren auf den Erfolg der Fraktionierung muß daher zu einer einfacheren zugespitzt werden: wie ändert sich die Zusammensetzung des von einem flüssigen Gemisch entwickelten Dampfes mit der Temperatur, bei der die Verdampfung stattfindet. Nur solches Zurückgehen auf den elementaren Vorgang der einfachen Verdampfung kann uns eine sichere Antwort auf die oben gestellte Frage geben, nicht aber Fraktionierungsversuche mit diesem oder jenem Rektifizierapparat. Denn die Leistung dieser hängt, wie wir gesehen haben, von vielen Faktoren ab; mit einem Rektifizierapparat und einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch kann man im Vakuum oder mit Wasserdampf bessere Resultate erzielen als unter gewöhnlichen Bedingungen; mit einem anderen Apparat oder einem anderen Gemisch wird man zu diametral entgegengesetztem Resultat gelangen können. Dieses ist auch die Ursache, warum die Untersuchungsergebnisse verschiedener Forscher, die sich mit dieser Frage befaßt und sie auf dem Wege der direkten Rektifizierungsversuche behandelt haben[2]), auseinandergehen.

Die Frage über den Einfluß der Temperatur der Dampfentwicklung auf die Zusammensetzung des Mischdampfes wird theoretisch durch folgende thermodynamische Formel von Margules und Wrewski[3]) beantwortet:

---

[1]) Es wird vielleicht nicht unnütz sein zu bemerken, daß man bei niedrig siedenden Flüssigkeiten, statt Wasserdampf von außen her einzuleiten, flüssiges Wasser in die Destillierblase selbst einfüllen und es hier zusammen mit dem Öl sieden lassen kann.

[2]) So z. B. haben Ubbelohde und Mecklenburg (Engler-Höfers Erdöl, Bd. I, S. 148) beim Fraktionieren eines Gasöls mit und ohne Vakuum wesentlich gleiche Resultate erzielt, Hardy und Richens (Analyst, **1907**, 197) konnten dagegen einen günstigen Einfluß des Vakuums beim Fraktionieren eines Gemisches von Citral und Limonen konstatieren. Der Einfluß des Wasserdampfes wurde von Tichwinsky (Mitt. des Polytechn. zu Kiew **1909**) als direkt schädlich, von Goldetz (Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 641) als höchst nützlich befunden.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1910**, 702.

$$\frac{dy}{dt}\cdot\frac{1}{y}=\frac{L_1-L_2+\frac{dQ}{dx}}{RT^2};$$

$y=\frac{n_1}{n_2}$ bedeutet hier das Verhältnis der Molekülzahl (n_1) der einen Substanz zu derjenigen (n_2) der zweiten im Dampfe; L_1 die latente molekulare Verdampfungswärme der ersten, L_2 die der zweiten Substanz; Q die Wärme, die beim Vermischen von x Molekülen der ersten Substanz mit $(1-x)$ Molekülen der zweiten entwickelt wird. Nun kann diese Wärme beim Vermischen von chemisch nahen Substanzen — und mit solchen haben wir es auf unserem Gebiete zu tun — gleich Null gesetzt werden. Andererseits wissen wir, daß die molekulare Verdampfungswärme in der Reihe homologer Kohlenwasserstoffe und auch in der aufsteigenden Reihe der Erdölfraktionen zunimmt. Bezeichnen wir also mit n_1 die leichter, mit n_2 die schwerer siedende Substanz (resp. Erdölfraktion), so muß das Verhältnis $\frac{n_1}{n_2}$ bei steigender Temperatur der Verdampfung abnehmen, bei fallender — also bei der Destillation in Vakuo, resp. mit Wasserdampf — zunehmen. Mit anderen Worten müssen das Vakuum resp. die Dampfdestillation an und für sich einen günstigen Einfluß auf die Rektifikation von Erdöldestillaten ausüben. Diesen theoretischen Schluß habe ich für die Dampfdestillation von Leuchtöl auch experimentell bestätigt gefunden. Als nämlich aus einem Leuchtöl ein und derselbe Prozentteil unter Vermeidung jeglicher Dephlegmation einmal ohne, das andere Mal mit Wasserdampf abgetrieben wurde, erwies sich das zweite Destillat leichter und an niedrig siedenden Substanzen reicher als das erste. Ich will aber noch einmal ausdrücklich betonen, daß man aus diesen Resultaten nicht den Schluß ziehen darf, daß eine gegebene Rektifizierkolonne unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen in Vakuo oder mit Wasserdampf besser als sonst arbeiten wird. Es müssen vielmehr für jeden einzelnen Fall die Verhältnisse der Wärmeisolation, der Durchlaßfähigkeit der Kolonne usw. untersucht werden.

Um nun zu unserem eigentlichen Gegenstand — Destillation von Erdölen und Erdölprodukten — zurückzukehren, muß ich vor allem darauf hinweisen, daß von einer echten Rektifizierung, mit speziellen Kolonnen u. dgl. Apparaten, nur in der Fabrikation von Benzinen Gebrauch gemacht wird. Bei der Herstellung der übrigen Erdölprodukte wird allerdings aus oben angegebenen Gründen gesucht, die Destillate in möglichst engen Fraktionen aufzufangen. Die Rektifikation aber, die dabei vor sich geht, geschieht auf primitivste Weise und ist daher äußerst mangelhaft.

Wie wir oben gesehen haben, wird eine wirksame Rektifikation durch wiederholtes Aufkochen der Phlegmen bedingt; man kann sagen, daß sie um so vollständiger ist, je länger das Destillat in der Kolonne — und da es von hier aus ununterbrochen in die Blase zurückfließt —

je länger es in der letzteren verweilt. Nun aber wissen wir, wie leicht sich die höher siedenden Erdöldestillate durch Erhitzen zersetzen lassen. Der nützliche Effekt der Rektifikation würde daher bei den höheren Erdölprodukten (bei den meisten Erdölen wohl schon bei höheren Kerosinfraktionen) durch den schädlichen Effekt der Hitzezersetzung mehr als aufgehoben werden — und dieses ist der Hauptgrund, weshalb man bei anderen Erdölprodukten als Benzin auf die echte Rektifikation verzichtet. Es bleibt aber noch der — allerdings unvergleichlich weniger wirksame — Weg der stufenweisen Kondensation übrig, und die sogenannten Dephlegmatoren der Erdöldestillationsanlagen haben eben den Zweck, die Destillatdämpfe, deren Zusammensetzung bei ihrem Austritt aus der Destillierblase sehr inhomogen ist, auf ihrem Wege zum eigentlichen Kühler durch allmähliche Kondensation in mehrere Fraktionen zu scheiden. Diese Kondensate kommen aber nicht in die Blase oder in eine Kolonne zurück und treffen nicht mit frischem Dampf wieder zusammen, sondern werden entsprechenderweise unter sich und mit Kondensaten der Nachbarblasen der Batterie kombiniert und ergeben direkt nur noch chemisch zu raffinierende Fabrikate. So z. B. wird in Baku das gewöhnliche Kerosindestillat aus Fraktionen vom spez. Gew. ca. 0,790 angefangen und bis etwa zum spez. Gew. 0,850 zusammengestellt, durch deren Vermischen man ein Destillat von ca. 0,825 erhält. Ein gewisser Austausch der Bestandteile zwischen den Phlegmen und Frischdampf ist allerdings auch hier ohne Rückkehr der Phlegmen in die Blase möglich, wird zum Teil auch durch entsprechende Konstruktionen der Dephlegmatoren tatsächlich bewerkstelligt. Näher darauf einzugehen halte ich aber hier nicht für angebracht. Auch werde ich mich nur mit dem Hinweis darauf begnügen, daß die Dephlegmatoren der Erdöldestillationsanlagen zum Teil noch die wichtige Aufgabe erfüllen, aus den Destillatdämpfen das vom Wasserdampf in Form von äußerst kleinen, hohlen und leichten Bläschen mitgerissene Rohöl zurückzuhalten und auszuscheiden.

Einen teilweisen Ersatz für die bei den Leuchtöl- und höheren Destillaten undurchführbare Rektifikation hat man in der sogenannten doppelten Destillation gefunden. Ein bei der gewöhnlichen Destillation erhaltenes Öl („primäres" Destillat) wird einer zweiten Destillation unterworfen, wobei man die zuerst übergehenden Fraktionen (sog. „Vorlauf") ausscheidet und nur die in mehr oder weniger engen Grenzen destillierenden Kernfraktion zu dem eigentlichen „sekundären" Produkt vereinigt; die schwersten Anteile bleiben in der Destillierblase zurück. Man gewinnt natürlich dadurch ein um so mehr homogenes Produkt, in je engeren Grenzen die Fraktionen ausgelesen werden. Sehr interessant ist der Einfluß, den die doppelte Destillation auf die physikalischen Eigenschaften der Öle ausübt. Beim Vermischen zweier oder mehrerer Öle ist das spezifische Gewicht des Gemisches dem arithmetischen Mittelwerte der einzelnen spezifischen Gewichte nahezu gleich; die Zähigkeit und noch mehr der Flammpunkt des Gemisches sind dagegen immer kleiner, als es sich nach der Mischungsregel berechnen

läßt. Da nun durch die doppelte Destillation eine größere Homogenität der Destillate erreicht wird, so hat ein sekundäres Destillat bei gleichem spezifischem Gewicht eine größere Zähigkeit und besonders einen höheren Flammpunkt als das primäre; oder, von zwei Ölen mit gleicher Zähigkeit hat das zweimal destillierte ein kleineres spezifisches Gewicht und einen höheren Flammpunkt, als das durch einfache Destillation gewonnene.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auch die sogenannte Konzentration der Öle eine Art der fraktionierten Destillation ist. Der Prozeß der Konzentration besteht darin, daß man die flüssigen Fraktionen eines Öles abtreibt, bis der Rest die gewünschte Zähigkeit und Flammpunkt erlangt hat. Auf diese Weise werden in den Vereinigten Staaten aus gewissen asphaltarmen Rohölen sogenannte „reduzierte" Schmieröle gewonnen; in den Vereinigten Staaten, Galizien usw. benutzt man den Konzentrationsprozeß, um Schmieröle aus sogenannten Paraffinölen nach Ausscheidung des Paraffins herzustellen usw.

B. Raffination.

Asphalt- und Harzstoffe, sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen, die in verschiedenen Mengen in allen Erdölen als Begleiter ihres Hauptbestandteiles — der Kohlenwasserstoffe — auftreten, sowie auch Zersetzungsprodukte, die sich bei der Destillation bilden, — alle diese Körper sind für die weitmeisten Verwendungen der Erdölprodukte nicht indifferent, sondern in mehr oder weniger hohen Grade schädlich. Die Ausscheidung solcher Stoffe bildet den Gegenstand der chemischen Bearbeitung der Erdölprodukte, der sog. Raffination. Die Zahl der vorgeschlagenen Raffinationsmethoden ist sehr groß; in der Praxis haben sich nur wenige eingebürgert, und von diesen wenigen hat die weitgrößte Bedeutung und Verbreitung die Reinigung mit Schwefelsäure und Ätznatron gefunden.

1. Schwefelsäurereinigung.

Die Einwirkung der konzentrierten (resp. rauchenden) Schwefelsäure auf Erdölprodukte stellt einen der kompliziertesten Vorgänge der gesamten chemischen Technik vor. Dieser Umstand macht es begreiflich, daß der Mechanismus der Schwefelsäureraffination, trotzdem der Prozeß selbst schon mehrere Jahrzehnte alt ist, noch sehr unvollständig und nur in gröbsten Zügen aufgeklärt ist. Um das darüber gesammelte Material möglichst systematisch zu sichten, wollen wir vor allem die Schicksale der einzelnen Stoffklassen bei der Schwefelsäureraffination verfolgen.

Die beiden wichtigsten Kohlenwasserstoffreihen der Erdöle — Paraffine und Naphthene — sind in reinem Zustande gegenüber Schwefelsäure sehr resistent und lassen sich bei Temperaturen, bei denen gewöhnlich raffiniert wird, weder von konzentrierter, noch von

rauchender Schwefelsäure chemisch angreifen oder in Lösung bringen[1]). Anders aber steht die Sache, wenn diese Kohlenwasserstoffe mit solchen Stoffen zusammen auftreten, die ihrerseits von Schwefelsäure angegriffen oder gelöst werden. Ob unter diesen Umständen Paraffine und Naphthene auch chemische Veränderungen mit erleiden, ist allerdings nicht untersucht worden; wohl aber läßt sich nachweisen, daß sie dabei in nicht unbedeutenden Mengen von Schwefelsäure gelöst werden können. Es spricht dafür folgendes. Nach der Vorschrift der russischen Akzisebehörde wird der sog. Asphaltgehalt in den Erdölprodukten in der Weise bestimmt, daß man das Öl in doppeltem Volumen Benzin auflöst und mit 20 Volumprozenten konzentrierter Schwefelsäure schüttelt; die Volumzunahme der Schwefelsäure gilt als Maß für den Asphaltgehalt des Öls. Nun habe ich gefunden, daß manche Ölrückstände bei solcher Bestimmung über 100% Asphaltgehalt zeigen, daß aber andererseits beim Abdampfen von Benzin aus der mit Säure behandelten Lösung stets viel mehr Öl zurückbleibt, als es nach Abzug der von Schwefelsäure absorbierten Menge „Asphalt" bleiben sollte; so z. B. betrug die Volumabnahme einer Lösung von 50 ccm Ölgoudron in 100 ccm Benzin nach Behandlung mit 10 ccm Schwefelsäure 28 ccm; als nun Benzin aus der Benzinlösung abgetrieben wurde, hinterblieben nicht 22 ccm Öl, sondern 36 ccm; dieses kann nur dadurch erklärt werden, daß Schwefelsäure nicht allein Bestandteile des Ölgoudrons, sondern auch noch 14 ccm Benzin in sich aufgenommen hatte; und in der Tat konnten aus dem Schwefelsäureteer, nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit Natronlauge, ca. 14 ccm Benzin abgetrieben werden. Ähnliches findet man, wenn man statt Benzin gereinigtes Kerosin nimmt; für sich aber lassen sich weder Benzin, noch Kerosin (ich spreche von gereinigten Balachanschen, wesentlich aus Paraffinen und Naphthenen bestehenden Produkten) in Schwefelsäure merklich lösen. Im Raffinationsprozeß, wo viel kleinere Mengen Schwefelsäure genommen werden, ist die Mitauflösung der Paraffine und Naphthene natürlich viel schwächer; daß sie aber in gewissem Grade stattfindet, ist nach dem Gesagten mehr als wahrscheinlich. Es ist übrigens anzunehmen, daß hierbei nicht eine gewöhnliche Auflösung der Kohlenwasser-

[1]) Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure am Rückflußkühler hat dagegen Worstall (Amer. chem. Journ. **1898, 23,** 654) aus n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan bis 30—40% entsprechender Sulfosäuren erhalten. Naphthene sollen nach Markownikow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1892,** 141) mit rauchender Schwefelsäure, unter gleichzeitiger Oxydation und Sulfonierung, entsprechende aromatische Sulfosäuren ergeben; da aber diese letzteren nur in kleinen Ausbeuten erhalten wurden, ist es nicht ausgeschlossen, daß sie von den bereits ursprünglich beigemischt gewesenen aromatischen Kohlenwasserstoffen stammten. Ganz neuerdings (Chem.-Ztg. **1912,** 872) veröffentlichte Mc Kee eine Beobachtung, daß bei sehr starkem Rühren (900 Umdrehungen pro Min.) Paraffinkohlenwasserstoffe (der bei ca. 200° C siedende Teil des „gewöhnlichen", also wohl pennsylvanischen, Kerosins) schon bei Zimmertemperatur und mit gewöhnlicher Schwefelsäure unter Bildung von Disulfosäuren teilweise angegriffen werden. Es wäre höchst interessant, diese Angabe, unter strenger Identifizierung des Ausgangsmaterials, nachzuprüfen.

stoffe in Schwefelsäure, sondern eine Aufnahme des Öles, resp. des Benzins, durch den halbfesten Säureteer[1]) stattfindet, wobei dieser, als ein kolloidaler Stoff, aufquillt. Das Mitauflösen von an sich in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffen findet auch in Gegenwart von Naphthensäuren statt, die ihrerseits mit konzentrierter Schwefelsäure in jedem Verhältnis mischbar sind.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden bekanntlich von konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur selbst in reinem Zustande so langsam angegriffen, daß ihre Sulfonierung bei gewöhnlichem Raffinationsprozeß, wenigstens was die niederen Glieder der Gruppe betrifft, nur ganz unbedeutend sein kann. Die Sulfosäuren, die bei der Raffination von Erdöldestillaten mit gemäßigten Mengen konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur — und dies ist ja eben die gewöhnliche Arbeitsweise — entstehen, haben somit höchstwahrscheinlich einen anderen Ursprung, als aus den eigentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen; und in der Tat konnte Hausmann[2]) durch Verschmelzen solcher Sulfosäuren aus galizischem Kerosindestillat mit Ätznatron und Ätzkali keine oder fast keine Phenole erhalten. Auch ist nicht zu vergessen, daß die gewöhnlich als „Sulfosäuren" bezeichneten wasserlöslichen Reaktionsprodukte der gewöhnlichen Schwefelsäure auf Erdöldestillate wohl zum größten Teil aus bald zu besprechenden Ätherschwefelsäuren bestehen[3]).

Ganz anders ist es, wenn man die Erdöldestillate, wie es in vielen speziellen Fällen geschieht, mit rauchender Schwefelsäure oder gar mit solcher Säure bei höherer Temperatur behandelt. Der Säureteer nach solcher Behandlung besteht zum größten Teil aus verschiedenen Sulfosäuren, und in dem Rohgemisch der Sulfosäuren lassen sich viele Säuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe auffinden. Edeleanu und Gané[4]) haben bei der Behandlung verschiedener Fraktionen des Bustenari-Kerosins mit 12% rauchender Schwefelsäure bei 80° Verluste an raffinierten Ölen von 6,23 bis 10,96, durchschnittlich von 7,53%, gefunden. Durch Destillation der Säureteere mit überhitztem Wasserdampf ließen sich dann durchschnittlich 4,6% aromatischer Kohlenwasserstoffe (Xylol, Mesitylen, Pseudokumol, auch Kohlenwasserstoffe unbekannter Struktur, wie $C_{11}H_{16}$, $C_{12}H_{18}$, C_9H_{10}, $C_{11}H_{12}$ und $C_{12}H_{14}$) wiedergewinnen. Der Betrag der aromatischen Kohlenwasserstoffe war in den Teeren der verschiedenen Fraktionen verschieden; aus den Mittelfraktionen ließen sich bis 86% der von Schwefelsäure aufgenommenen

[1]) Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdölprodukte nimmt sie aus diesen verschiedene Bestandteile in sich auf, verdickt sich dabei mehr oder weniger stark und bildet das, was man Säureteer nennt.

[2]) Petroleum **6**, 2301; auch Pilat und Starkel, ibid. 2177.

[3]) Interessant sind die Beobachtungen von Kraemer und Spilker (Berichte **1890**, 3169) und Brochet (Bull. Soc. Chim. **1893**, 687), wonach sich aromatische Kohlenwasserstoffe mit den eine Doppelbindung enthaltenden in Gegenwart von SO_4H_2 kondensieren lassen.

[4]) Monit. roum. 1908, 493.

Stoffe als aromatische Kohlenwasserstoffe wiedergewinnen, aus der höchsten (258 bis 292°) Fraktion dagegen nur 10,6%, während das übrige, unter reichlicher SO_2-Entwicklung, eine vollständige Zersetzung erlitt. Durch Überführung der Sulfosäuren in Chloride und Sulfamide ließ sich nachweisen, daß im Säureteer auch Disulfosäuren (z. B. m-Xyloldisulfosäure) enthalten waren.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind wohl diejenigen, die beim Raffinationsprozeß von der Schwefelsäure am meisten angegriffen werden. Vor allem kommen hier zwei Wirkungen in Betracht: 1. Bildung von Ätherschwefelsäuren, resp. von neutralen Schwefelsäureestern, durch Anlagerung der Schwefelsäure an Doppelbindungen und 2. Polymerisation. Höchstwahrscheinlich sind es auch vorzugsweise die ungesättigten Verbindungen, die der oxydativen Wirkung der Schwefelsäure am leichtesten anheimfallen. Was die Bildung von Ätherschwefelsäuren und Schwefelsäureestern betrifft, so geschieht sie nach den bekannten Schemata:

1. $$>C=C< + H_2SO_4 = >CH-\underset{|}{C}-O\cdot SO_3H;$$

2. $$2>C=C< + H_2SO_4 = SO_2\begin{cases} OC-CH \\ OC-CH \end{cases}$$

Die Ätherschwefelsäuren und neutrale Schwefelsäureester sind bekanntlich wenig beständig und zerfallen beim Kochen mit Wasser in betr. Alkohole und Schwefelsäure. Solchen Zerfall hat Markownikow bei der Untersuchung eines Säureteers konstatiert, der aus der Fraktion 220 bis 230° des Balachanschen Erdöls erhalten wurde; nach Versetzen des Säureteers mit großem Überschuß von Wasser ließ sich beim Destillieren mit Wasserdampf ein gelbliches, in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches, stark nach Kampfer riechendes Öl abtreiben; das Öl bestand aus 81,78% C, 11,36% H und 6,86% O, was ziemlich nahe der Formel $C_{15}H_{24}O$ entspricht, und wurde von Markownikow als ein tertiärer Alkohol aufgefaßt[1]). Die Ätherschwefelsäuren und neutrale Ester gehen zum größten Teil in den Säureteer über, ein kleiner Bruchteil aber bleibt im raffinierten Öl gelöst und wird darin so hartnäckig zurückgehalten, daß selbst sehr gut raffinierte und mit Natronlauge wiederholt ausgewaschene Öle von diesen Säuren, resp. Estern, nicht frei sind. Die Anwesenheit dieser Verbindungen in raffinierten Kerosinen wurde zum erstenmal von F. Heußler und M. Dennstedt[2]) durch Erwärmen mit Anilin nachgewiesen; es findet dabei Abspaltung von Schwefelsäure in Form von Anilinfulfat statt.

---

[1]) Nach einer Privatmitteilung von Tischwinsky entstehen bei der Behandlung des Säureteers mit Wasserdampf auch Ketone.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 264.

Der Gehalt an Schwefelsäurederivaten in raffinierten Erdölprodukten steigt mit dem Molekulargewicht der letzteren; es wurden z. B. in gut raffinierten Produkten der Firma Nobel folgende relative Mengen dieser Verbindungen (in SO_3 ausgedrückt) gefunden:

Kerosin	0,0068%
Maschinenöl	0,0216%
Zylinderöl	0,0288%

Besonders groß aber ist der Gehalt an Schwefelsäureestern in den raffinierten Produkten der Krakingdestillation, da gekrakte Destillate, wie wir gesehen haben, an Olefinen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr reich sind. In amerikanischen gekrakten Kerosinen konnte daher seinerzeit Vohl[1]) bis 3,1% Schwefelsäure (höchstwahrscheinlich in Form von Estern) nachweisen.

Die polymerisierende Wirkung der Schwefelsäure auf ungesättigte Erdölkohlenwasserstoffe ist direkt sehr wenig untersucht worden und muß eigentlich nur aus dem allgemeinen Verhalten der ungesättigten Verbindungen gegenüber Schwefelsäure gefolgert werden. Als Indizien für solche Wirkung können auch einzelne Beobachtungen über Veränderungen der spezifischen Gewichte der Erdöldestillate bei Einwirkung von Schwefelsäure betrachtet werden; so z. B. fand Markownikow, daß das spezifische Gewicht eines Destillates nach längerem Mischen mit Schwefelsäure von 0,7950 auf 0,7960 stieg; eine ähnliche Beobachtung machte Lissenko[2]) an einem Kerosin, das über Nacht in Berührung mit Schwefelsäure gestanden hat. Da Schwefelsäure bei der Einwirkung auf Erdölprodukte hauptsächlich die schwereren Bestandteile in sich aufnimmt, so ist die wahrscheinlichste Erklärung für solche Zunahme des spezifischen Gewichtes die, daß eine Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserssoffen, unter Bildung von schwereren, in Schwefelsäure unlöslichen Körpern, stattgefunden hat. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß man bei der Raffination der durch Kraking erhaltenen, also an ungesättigten Kohlenwasserstoffen reichen Kerosine eine ganz bedeutende Znnahme des spezifischen Gewichts (z. B. von 0,815 auf 0,820) beobachtet hat[3]). Zaloziecki[4]) schreibt der polymerisierenden Wirkung der Schwefelsäure eine große Bedeutung für die sog. „Vorreinigung" des Erdöls zu; nach seiner Meinung soll nämlich die Behandlung des Rohöls mit Schwefelsäure vor der Destillation für die Schmierölgewinnung sehr nützlich sein, weil „ein ansehnlicher Teil der sonst zu Schmierzwecken untauglichen Prodrukten in schwerere viskose Produkte durch Polymerisation übergeführt wird und ebenso zweifellos ein Teil der ursprünglich als leichtere Schmieröldestillate erhaltenen Kohlenwasserstoffe eine Kondensation in demselben Sinne erfährt"; durch Säurebehandlung der Rohöle soll man somit

[1]) Dinglers Journ. **1875, 216,** 47.
[2]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1895,** Nr. 1.
[3]) Semjenow, Technitscheski Sbornik **1893,** 169.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1897,** 590.

bei der Destillation mehr Maschinen- und Zylinderöle auf Kosten der leichteren Solaröle erhalten. Diese Ansicht will Zaloziecki durch folgende Versuche stützen; es wurden einerseits ursprüngliche, andererseits mit gleichem Volumen konzentrierter Schwefelsäure vorbehandelte Rohöle im Englerschen Kolben fraktioniert und die bis 300° übergehenden Fraktionen gesammelt; es erwies sich nun, daß die Mengen dieser Fraktionen fast in allen mit Säure behandelten Rohölen kleiner ausfielen, als es dem Gehalt an diesen Fraktionen in den ursprünglichen Rohölen entsprach; so z. B. destillierten aus dem Balachany-Rohöl bis 300° 35% über, die Abnahme bei der Schwefelsäurebehandlung war 26,2%; der Gehalt an bis 300° siedenden Fraktionen im gereinigten Rohöl sollte somit $\frac{35}{0{,}738} = 46{,}95\%$ betragen, es wurden aber nur 37,37% erhalten; die fehlenden 9,58% haben eben nach Zalozieckis Meinung eine Polymerisation zu höher siedenden Verbindungen erfahren. Ähnliche Resultate wurden auch mit mehreren anderen Rohölen erhalten. Diese Versuche sind gewiß sehr interessant, und es ist zu bedauern, daß sie nicht weiter verfolgt und vertieft wurden; gegen Zalozieckis Schlußfolgerungen läßt sich allerdings manches einwenden. Vor allem sind auch in den bis 300° siedenden Fraktionen des ursprünglichen Rohöls ungesättigte u. dgl. Bestandteile enthalten, die von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen und ganz weggelöst werden, dann nimmt der Säureteer, wie oben gezeigt wurde, auch leichtsiedende Paraffine und Naphthene in ziemlich großen Mengen unverändert in sich auf; schließlich läßt sich in den bis 300° ohne Zersetzung abdestillierten Erdöldestillaten eine so weitgehende Polymerisation, wie es den Zalozieckischen Resultaten entsprechen würde, auch im entfernten nicht nachweisen.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf Harz- und Asphaltstoffe der Erdöle wird auf zweierlei Weise gedeutet. Nach einer — wohl der verbreitetsten — Annahme ist die Reaktion polymerisierender Natur; nach der anderen soll man es hier nicht mit gewöhnlicher chemischer, sondern mit physikalisch-chemischer Wirkung der Ausflockung von kolloid gelösten Stoffen, resp. deren Adsorption durch Schwefelsäure, zu tun haben. Diese letztere Ansicht ist neuerdings besonders eingehend von F. Schulz[1]) verteidigt worden. Als Hauptstütze für die Adsorptionstheorie führt Schulz den Umstand an, daß die Abnahme des Asphaltgehalts eines von ihm untersuchten galizischen Kerosindestillates bei Behandlung mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure nach einer Gleichung:

$$C_p = 0{,}0267\ C_s^{0{,}408}$$

vor sich ging (C_p bedeutet hier die Konzentration der Asphaltstoffe im Kerosin, C_s in der Säure; der relative Gehalt an Asphaltstoffen im Destillat nach Reinigung mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure wurde kolorimetrisch ermittelt, in der Annahme, daß die Konzentration

[1]) Petroleum 5, Nr. 4 und 8.

der Asphaltstoffe dem Färbungsgrad des Destillats direkt proportional ist). Da diese Gleichung mit der sog. Adsorptionsisotherme[1]) zusammenfällt, glaubt Schulz daraus schließen zu müssen, daß auch die Wirkung der Schwefelsäure auf Asphaltstoffe der Erdöle einen Adsorptionsvorgang vorstellt, bei dem die Oberflächenwirkungen den entscheidenden Einfluß haben. Dafür soll auch der Umstand sprechen, daß „die Raffination der Mineralöle mit Schwefelsäure zu einem Gleichgewichtszustand führt, der nach beiden Richtungen hin verschiebbar ist. Das Destillat, das bereits einmal raffiniert wurde, kann durch die Behandlung mit einer neuen Menge Schwefelsäure wiederum von den vorhandenen kolloid gelösten Asphaltstoffen teilweise befreit werden. Ebenfalls kann die Schwefelsäure, die beim Schütteln mit einer Probe von Destillat aus diesem keine Asphaltstoffe mehr aufnimmt, beim Vermischen mit einer neuen Probe desselben Destillates immer neue und neue Mengen der Kolloide aufnehmen.... Verdünnt man die mit Asphaltstoffen beladene, mit dem Destillat im Gleichgewicht stehende Säure mit Wasser, so löst sich ein Teil der Asphaltstoffe im Destillate zurück, bis das der neuen Konzentration der Säure entsprechende Gleichgewicht eintritt". Diesen Ausführungen Schulzs muß folgendes entgegengehalten werden. Die Tatsache, daß ein mit bestimmter Menge Schwefelsäure behandeltes Destillat bei Einwirkung neuer Portionen frischer Säure weiter gereinigt wird, sowie daß der Säureteer von der Reinigung eines Destillates beim Zusammenbringen mit frischen Portionen desselben Destillats neue Mengen Asphalt in sich aufnimmt, ist kein Beweis für den Adsorptionscharakter der Reaktion, da diese Erscheinungen sowohl bei einfacher Lösungsverteilung der Asphalte zwischen Destillat und Säure, wie auch bei einer chemischen Wirkung der Säure auf Asphalte sich zeigen müßten, resp. könnten. Die Beobachtung von Schulz, daß der Säureteer beim Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit dem Destillat, aus dem er stammt, an diesen einen Teil der aufgenommenen Asphalte wieder abgibt, so daß derselbe Reinigungseffekt sich einstellt, der der neuen Konzentration der Säure von vornherein entsprechen würde, ist gewiß sehr interessant, ist aber erstens wiederum kein Beweis für die Adsorptionswirkung und bedarf andererseits weiterer Prüfung und Bestätigung; an russischen Kerosin- und Solaröl-Destillaten konnte ich eine derartige Erscheinung nicht beobachten; vielmehr war die Farbe eines Destillates nach der einfachen Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure jedesmal heller als nach der Reinigung mit der entsprechenden Menge 95%iger Säure, entsprechendem Verdünnen des Säureteers mit Wasser und Schütteln des Destillates mit dem verdünnten Teer. Was schließlich die Schulzsche Gleichung betrifft, so kann auch diese für die Erkenntnis des Wesens des Säurereinigungsprozesses nicht als ausschlaggebend betrachtet werden; sie müßte z. B. auch für den Fall gelten, daß es sich um einfache Lösungsverteilung des Asphalts zwischen Destillat und Säure, unter Verdoppelung der Asphaltmoleküle in der

[1]) Über die Adsorptionsisotherme vgl. weiter im Kapitel über die Adsorption.

Säurelösung, handeln würde; auch ist die Gültigkeit der Gleichung nur an einem Destillat geprüft worden, was für die Entscheidung der Frage doch kaum ausreicht.

Wenn somit die Adsorptionstheorie in Schulzs Versuchen keine stichhaltende Beweise für sich finden kann, so spricht eine Reihe Tatsachen direkt gegen sie und für wesentlich chemische Natur des Raffinationsvorganges. Vor allem der hohe Gehalt des aus dem Säureteer isolierten Goudrons[1]) an Schwefel; in dieser Richtung sind die von Condrea[2]) mitgeteilten Zahlen sehr lehrreich; bei der Säurebehandlung von drei rumänischen schwefelarmen Destillaten (vom spez. Gewicht 0,8225; 0,8655 und 0,9152) erhielt er 0,72%, resp. 1,07% und 13,33% Säureteer mit 12,35%, resp. 17,80% und 26,5% Goudrongehalt; der Schwefelgehalt dieser Goudrone war 6,75%, resp. 8,95% und 9,00%; zieht man aber den Schwefelgehalt der Destillate vor und nach der Säurebehandlung in Betracht (vor der Raffination: 0,0022; 0,0032 und 0,0041% S; nach der Raffination: 0,0012; 0,0014 und 0,0020%) und macht selbst die gewiß übertriebene Annahme, daß die ganze aus den Destillaten durch Säure weggeschaffte Menge Schwefel sich in Goudronen konzentriert hat, so könnte diese nur 1,12%, resp. 0,95 und 0,06% Schwefel enthalten. Die Goudrone können somit unmöglich aus den Asphaltstoffen der Rohdestillate durch einfache Adsorption entstanden sein, sondern stellen Produkte der chemischen Wechselwirkung zwischen Asphaltstoffen[3]) und Säure vor, wobei der Schwefel der letzteren von den organischen Molekülen aufgenommen wurde.

Der wesentlich chemische Charakter der Einwirkung von Schwefelsäure auf Asphaltstoffe wird weiter durch bedeutende Abnahme der freien Säure während des Raffinationsprozesses bewiesen. Bei der üblichen Arbeitsweise, wo man zur Erzielung eines guten Raffinationseffektes gezwungen ist, relativ große Mengen Säure zu nehmen, bleibt allerdings ein großer Teil dieser chemisch unverändert und dient zum Binden des durch chemische Vorgänge der Sulfonierung, Oxydation und Polymerisation freiwerdenden Wassers, sowie zum Auflösen der Polymerisations- u. dgl. Produkte. Immerhin läßt sich z. B. aus den Betriebsdaten der Nobelschen Fabrik berechnen, daß bei der Raffination von Kerosin (mit ca. 0,35% SO_4H_2) etwa 25%, bei der Raffination von Maschinenöl (mit ca. 3% SO_4H_2) etwa 45% der in Arbeit genommenen Schwefelsäure als solche verschwinden, d. h. sich chemisch betätigen. Nimmt man aber weniger Säure, so findet man, daß dieser chemisch tätige Anteil noch bedeutend größer ist. So z. B. habe ich bei der Behandlung von Maschinenöldestillat mit 0,0915% Schwefelsäure (94,0%ig)

[1]) Als Säuregoudron bezeichnet man den organischen Teil des Säureteers, der sich beim Verdünnen des letzteren mit Wasser ausscheidet und von Schwefelsäure ausgewaschen worden ist.

[2]) Rev. pétr. 1911, 61.

[3]) Höchstwahrscheinlich sind an dieser Bildung von schwefelhaltigen Goudronen auch hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe beteiligt.

gefunden, daß nur 17,1% derselben unverändert geblieben waren, also 82,9% an verschiedenen, rein chemischen Reaktionen teilgenommen haben. Natürlich hängt der Grad der chemischen Ausnutzung der Schwefelsäure nicht nur von ihrer Menge, sondern auch vom Gehalt des behandelten Öles an Asphalt- u. dgl. reaktionsfähigen Stoffen ab; so z. B. habe ich nach der Behandlung eines Ölgoudrons mit 10% Schwefelsäure nur 30,7% dieser in freier Form wiederfinden können, das übrige hat sich chemisch betätigt.

Auch die Entwicklung der Schwefligsäure während des Raffinationsprozesses beweist, daß dabei rein chemische oxydative Reaktionen stattfinden. Bei manchen Ölen kann diese Entwicklung einen recht hohen Betrag erreichen; so z. B. fand Condrea bei der Behandlung eines Bustenari-Kerosindestillats mit 2% Schwefelsäure (97,5% SO_4H_2) bei 15° C und Luftmischung ca. 0,4 g SO_2 pro 1 Liter Öl. Bei der Raffination anderer, z. B. russischer, Öle ist allerdings die Bildung von Schwefligsäure bedeutend schwächer.

Dieselben Einwände, wie gegen die Adsorptionshypothese, lassen sich auch gegen die z. B. von Ubbelohde[1]) ausgesprochene Annahme richten, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Asphaltstoffe der Erdöle in der Ausflockung der kolloidal gelösten Teilchen bestehe. Mit dieser Annahme sind noch einige weitere Tatsachen schwer vereinbar, so z. B. der große Einfluß der Menge und der Konzentration der Säure auf den Reaktionsverlauf. Auch habe ich beobachtet, daß, wenn man ein asphaltreiches Rohprodukt mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure behandelt, nahezu gar keine Ausscheidung von Säureteer stattfindet, sondern umgekehrt die Säure vom Öl sich auflösen läßt. So z. B. wurden 100 g neutralen Ölgoudrons, mit gleichem Volumen Benzin verdünnt, bei gewöhnlicher Temperatur mit 2,36 g Schwefelsäure 1,84 (= ca. 2,24 g SO_4H_2) behandelt und über Nacht stehen gelassen; es zeigte sich nun nach dieser Zeit nur eine ganz unbedeutende Ausscheidung, während der Säuregrad des ganz klaren Öles einem Gehalte von 2,03 g SO_4H_2 entsprach. Nach Ausschütteln des Öles mit heißem Wasser ließen sich 1,29 g SO_4H_2 als Bariumsulfat ausfällen; dieser Teil der Schwefelsäure war also vom Öl in Form von lockeren Estern aufgenommen, während der Rest entweder echte Sulfosäuren oder beständigere Ätherschwefelsäuren gebildet hat. Von einer Ausflockung konnte aber hier natürlich keine Rede sein.

Der wesentlich chemische Charakter der Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Asphaltstoffe und hochmolekulare ungesättigte Verbindungen der Erdöle kann somit als bewiesen betrachtet werden. Es stellt sich nun die Frage auf, welcher Art diese chemische Wechselwirkung ist. Im allgemeinen wird sie als Polymerisation bezeichnet; da man aber sonst unter dieser Bezeichnung solche Reaktionen versteht, bei denen nur eine Verschmelzung von zwei oder mehreren Molekülen einer Substanz zu größeren Molekülen stattfindet, in unserem Falle

[1]) Petroleum 4, 1395.

dagegen die Asphaltmoleküle auch noch Schwefel in sich aufnehmen, so ist die übliche Bezeichnung jedenfalls nicht korrekt. Eine bedeutende Zunahme des mittleren Molekulargewichtes scheint allerdings bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Asphaltstoffe stattzufinden; so z. B. hatte ein von Condrea aus einem rumänischen Destillat mittels Hydrosilikat in Menge von 0,035% ausgezogener Asphalt ein mittleres Molekulargewicht 345,5; das Molekulargewicht des aus demselben Destillat stammenden, aus dem Säureteer isolierten Goudrons war dagegen 495,3, obwohl die Menge dieses Goudrons (0,157%) bedeutend größer war, als die des ersten Asphalts, und an seiner Bildung somit höchstwahrscheinlich auch noch weniger hochmolekulare Stoffe teilgenommen haben.

Sauerstoffverbindungen — Naphthensäuren und phenolartige Körper, die sich an und für sich von Schwefelsäure sehr leicht aufnehmen lassen, werden beim Raffinieren der Erdölprodukte — da sie darin nur in kleinen Mengen enthalten sind — verhältnismäßig wenig angegriffen; ein kleiner Teil von Naphthensäuren geht, wie es scheint, ohne chemische Veränderung in den Säureteer über; ein anderer Teil und Phenole werden wahrscheinlich dabei sulfoniert. Aus dem Säureteer der Kerosinreinigung wurden Naphthensäuren zum erstenmal von Zaloziecki[1]) durch Destillation des gut ausgewaschenen Teeres mit Wasserdampf und Ausziehen des Destillats mit Natronlauge isoliert und durch Überführung in Salze und Ester mit gewöhnlichen Naphthensäuren identifiziert. Der beim Raffinieren in den Säureteer übergehende Teil der Naphthensäuren ist immerhin klein; bei der Untersuchung des Raffinationsvorganges an rumänischen Ölen fand Condrea folgendes. Der Säureteer wurde mit Wasser verdünnt, die Goudronschicht nach gutem Abstehen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, mit Chlorkalium getrocknet und in Vakuum eingedampft; in solchen wasserfreien Goudronen wurde der Gehalt an Naphthensäuren durch Titration, unter Zugrundelegen der Säurezahlen der ursprünglichen Naphthensäuren der entsprechenden Destillate, bestimmt und folgende Werte gefunden:

im Goudron des Destillates (spez. Gew. 0,8225) 3,132% Naphthensäuren.
„ „ „ „ („ „ 0,8655)4,375 „ „
„ „ „ „ („ „ 0,9152)6,682 „ „

Auf Destillate umgerechnet, gibt dies folgende Werte für aufgelöste Naphthensäuren:

aus dem Destillat	0,8225	0,00276%
„ „ „	0,8655	0,0083 „
„ „ „	0,9152	0,235 „

Leider ist der ursprüngliche Säuregehalt der Destillate nicht angegeben, so daß man nicht weiß, welcher Bruchteil der Naphthensäuren

[1]) Chem.-Ztg. 1892, 905.

bei der Raffination in Lösung ging; jedenfalls ist er bei den ersten zwei Destillaten (die mit 0,5%, resp. 0,6% SO_4H_2 raffiniert wurden) sehr klein und nur beim dritten, schweren Destillat, das mit 6% SO_4H_2 gereinigt wurde, erreicht er einen ziemlich hohen Wert.

Schwefelverbindungen gehen bei der Raffination der Erdölprodukte nur zum Teil in Schwefelsäure über; die Mannigfaltigkeit der in Erdölen vorkommenden Schwefelverbindungen macht es begreiflich, daß die Entschwefelung bei der üblichen Raffination in verschiedenen Fällen verschieden weit vor sich geht; für schwefelarme Destillate von Bustenari fand Condrea:

		vor Raffination	nach Raffination mit	
Destillat	0,8225	0,0022% S	0,0012% S	0,5% SO_4H_2
„	0,8655	0,0032 „ „	0,0014 „ „	0,6 „ „
„	0,9152	0,0041 „ „	0,0020 „ „	6,0 „ „

In den von Mabery und Smith[1]) untersuchten schwefelreichen Destillaten von Ohio mit 0,51% S war der Schwefelgehalt nach zweimaliger Behandlung mit Schwefelsäure immer noch 0,13%. Robinson[2]) fand, daß gewisse Schwefelverbindungen des Lima-Petroleums, die in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure unlöslich sind, sich durch 98%ige Säure ausscheiden lassen; es soll auf diese Weise möglich sein, den Schwefelgehalt von 0,346% auf 0,05% zu bringen. Im allgemeinen aber erfordert die Raffination schwefelreicher Erdölprodukte andere Reagenzien als Schwefelsäure.

Was das Schicksal der von Schwefelsäure aufgenommenen Schwefelverbindungen betrifft, so ist darüber so gut wie gar nichts bekannt. Condrea beobachtete beim Verdünnen des Säureteers vom Bustenari-Kerosin mit Wasser reichliche Gasentwicklung; durch Abkühlung dieses Gases in Péligot-Vorlagen wurde eine gelbe Kristallmasse (0,75% vom Säureteer) erhalten, die zu einer gelben Flüssigkeit von unerträglichem scharfen Geruch zusammenschmolz; die Flüssigkeit war löslich in Benzin, Alkohol, Äther u. dgl. und gab Fällungen mit alkoholischem Quecksilberchlorid und Bleiazetat; bei der Erwärmung der Flüssigkeit schieden sich im Dampfraum und Kühler reichliche Mengen Schwefel aus, und große Mengen Schwefelwasserstoff strömten aus dem Kühler; es scheint somit, daß hier ein Gemisch von Sulfiden und Sulfonen vorlag, welch letztere sich durch Oxydation von Sulphiden gebildet haben konnten.

Nachdem wir uns nun mit dem Mechanismus der Schwefelsäureraffination, soweit es eben beim jetztigen Stande unserer Kenntnisse möglich ist, bekannt gemacht haben, will ich den Einfluß verschiedener Faktoren auf den quantitativen Verlauf dieses Vorganges besprechen.

1. Menge der Schwefelsäure. Der Reinigungseffekt nimmt mit der Menge der zugesetzten Säure zu, ist ihr aber nicht proportional,

[1]) Amer. chem. Journ. **1894**, 88.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. **1907**, 194.

sondern wächst viel langsamer. Bei der Untersuchung des Raffinationsprozesses an einem galizischen Petroleumdestillat (0,819) fand z. B. Schulz[1]), daß die Farbe des Destillates bei wachsender Menge Schwefelsäure sich in folgender Weise veränderte:

Menge der Säure (93,72% SO_4H_6) in % von Destillat:	Farbe des Raffinats in % $K_2Cr_2O_4$:
0,0	0,0087
0,1	0,0048
0,5	0,0033
0,75	0,00255
1,0	0,00195
1,5	0,0018
2,0	0,00165
3,0	0,0015

Man sieht somit, daß die erste 0,1% Säure eine stärkere Farbenabnahme als die weiteren 2,9% bewirkt hat. Ja es scheint, daß die Farbe der Erdöldestillate bei einmaliger Behandlung mit zu großen Mengen Schwefelsäure gegenüber den mit normalen Mengen behandelten sogar verschlechtert werden kann.

Ähnlicherweise erhielt Graefe[2]) aus einem amerikanischen Kerosindestillat mit der Jodzahl 10,9 durch Behandlung mit 20 Vol.-% Säure ein Raffinat mit der Jodzahl 6,85, mit weiteren 50 Vol.-% Säure ein solches mit der Jodzahl 6,75. Es lassen sich eben die am meisten angreifbaren Bestandteile der Erdöldestillate schon durch verhältnismäßig kleine Mengen Schwefelsäure ausscheiden; die zurückbleibenden dagegen sind bedeutend widerstandsfähiger und erfordern zu ihrer Ausscheidung eine viel energischere Behandlung.

2. Fraktionierter Zusatz von Säure hat meistenfalls einen sehr günstigen Einfluß auf den Raffinationsvorgang, d. h. es bewirkt dieselbe Menge Säure im allgemeinen eine bessere Reinigung, falls man sie in mehreren Portionen, wobei jedesmal abgestanden, und der Säureteer abgezogen wird, als wenn man sie gleich auf einmal zusetzt. Besonders stark ist dieser Einfluß beim Raffinieren mit rauchender Säure; so z. B. erhielten Edeleanu, Pfeiffer, Many und Gané[3]) aus einem rumänischen Petroleumdestillat 0,8185 nach 6stündiger Einwirkung von 20% rauchender Schwefelsäure (1,92) bei 70° ein Raffinat mit spez. Gewicht 0,8145; wurde aber, unter sonst gleichen Bedingungen, dieselbe Säure in vier gleichen Portionen zugesetzt, so war das spez. Gewicht auf 0,8105 gefallen. Ebenso äußert sich der Einfluß des fraktionierten Zusatzes auch auf die Abnahme der Farbe. Die Ursache davon ist noch nicht genügend aufgeklärt. Mit gewisser Wahrscheinlichkeit kann man sie darin suchen, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Asphaltstoffe und hochmolekulare ungesättigte Verbindungen in

[1]) l. c.
[2]) Petroleum **1**, Nr. 1.
[3]) Monit. pétr. 1910, 918.

mehreren Phasen ablaufen kann und daß schon im Anfange der Wirkung Reaktionsprodukte aus den Destillaten ausgeschieden werden, die dann mit überschüssiger Säure weiter reagieren; ich habe nämlich beim Raffinieren gewisser Erdölprodukte in der Tat beobachtet, daß schon beim Zusatz von kleinen Mengen Säure ein ganz schwach saurer Teer ausgeschieden wird, der sich in Benzin zum weitgrößten Teil auflöst; wird dieser Teer weiter mit Schwefelsäure behandelt, so reagiert er mit dieser und büßt seine Löslichkeit in Benzin fast vollständig ein; derselbe benzinunlösliche Säureteer wird aber auch gebildet, falls man das rohe Erdölprodukt gleich mit größeren Mengen Säure behandelt. In Fällen, wie dieser, ist es leicht einzusehen, daß fraktionierter Zusatz von Säure einen stärkeren Effekt ausüben muß als einmaliger, da ja beim einmaligen Zusatz ein Teil der Säure auf die ganz unnütze Arbeit der weiteren Veränderung der bereits ausgeschiedenen Verbindungen verbraucht wird. Ob aber diese Erklärung verallgemeinert werden kann, läßt sich zurzeit nicht sagen.

In den Fällen, wo es mit großen Mengen rauchender Säure raffiniert wird und wo es hauptsächlich auf möglichst weitgehende Entfärbung der Produkte ankommt, hat der portionsweise Zusatz von Säure noch die Bedeutung, daß dadurch eine zu starke und für die Entfärbung sehr schädliche Temperaturerhöhung vermieden wird.

Schließlich sei noch des sehr allgemeinen Falles gedacht, wo das zu raffinierende Produkt etwas wasserhaltig ist; da die Stärke der Säure, wie wir bald sehen werden, einen ganz gewaltigen Einfluß auf den Reinigungseffekt ausübt, so wird es stets vorteilhaft sein, mit einer kleinen Portion Säure das Destillat von letzten Spuren Wasser zu befreien, bevor mit der Hauptreinigung begonnen wird; man bedient sich oft zu solcher „Vortrocknung" des zum Binden von Wasser noch genug starken Säureteers der vorgehenden Operation.

3. Stärke der Säure ist einer der wichtigsten Faktoren bei der Raffination der Erdölprodukte. Seine Bedeutung erstreckt sich nach zwei Richtungen: einerseits nach der quantitativen, indem die Proportion der zur Erzielung eines bestimmten Effekts erforderlichen Säure mit der Abnahme ihrer Stärke rapide zunimmt; andererseits nach der qualitativen, indem unter gewissen Grenzkonzentrationen der Säure ihre spezifische Wirkungen überhaupt ausbleiben. So z. B. fand Hirsch[1]), daß 6% einer 92,35%igen Schwefelsäure bei einem Bakuschen Destillat 0,8542 den Gehalt an ungesättigten, Jod addierenden Verbindungen um denselben Betrag verminderten, wie 10% einer Säure mit 90,26%, und die Wirkung von 10% einer rauchenden Säure mit 13% SO_3 erwies sich stärker als die von 25% einer Säure mit 92,35% SO_4H_2. Der gewaltige Einfluß der Säurekonzentration auf den Verlauf der Raffination der Erdölprodukte wird sehr gut auch durch folgende von Condrea (l. c.) bei der Raffination eines Bustenari-Kerosindestillates gewonnenen Zahlen illustriert:

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1889, Nr. 2.

Raffiniert bei 20° C mit 2% Säure mit:	90%	95%	97%	100% SO_4H_2	5% SO_3	10%	15%	20% SO_3
Farbe in mm Stammer . .	135	175	230	290	285	270	250	240
SO_2 in g pro 1 Liter Destillat .	0,157	0,294	0,426	0,67	1,30	1,76	2,11	2,87[1])
Goudrongehalt d. Säureteers % .	7,30	8,40	12,70	14,30	10,50	5,70	3,30	2,10
Schwefelgehalt d. Goudron % .	4,10	4,70	5,65	6,51	4,15	3,25	2,05	1,70
Sulfosäuregehalt d. Säureteers %	1,30	2,57	4,20	7,30	12,45	16,77	21,33	35,00

Man sieht hier vor allem, wie die Farbe des Raffinates durch Benutzung von 100- statt 90%iger Säure mehr als um zweimal heller wird; ebenso stark wächst der Gehalt des Säureteers an gelösten und zu Goudron polymerisierten ungesättigten und asphaltartigen Verbindungen. Beim Übergang von konzentrierter Säure zur rauchenden nahm dagegen in Condreas Versuchen beides — sowohl Farbe, wie Goudrongehalt des Säureteers ab; das letztere wird erklärlich, sobald man den rapiden Anstieg des Sulfosäurengehalts des Säureteers, sowie der Schwefelsäureentwicklung berücksichtigt: energische Sulfonierung ist eben für die Wirkung der rauchenden Schwefelsäure ganz allgemein charakteristisch, ebenso wie energische Oxydation, so daß Körper, die sich durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisieren lassen, von rauchender sulfoniert oder oxydiert werden. Weniger durchsichtig und eindeutig ist der Einfluß des Schwefelsäureanhydrids auf die Farbe der Erdöldestillate; in Condreas Versuchen war solcher Einfluß entschieden ungünstig; dieses aber läßt sich nicht verallgemeinern. Die Fabrikation von ganz entfärbten, wasserhellen, geruch- und geschmacklosen Mineralölen („paraffinum liquidum", „Weißöle" usw.) kommt bekanntlich mit konzentrierter Schwefelsäure allein, ohne rauchende, nicht aus, und wenn Condrea mit rauchender Säure eine schlechtere Farbe als mit konzentrierter erhielt, so wird es wohl daher kommen, daß die entfärbende Kraft der rauchenden Schwefelsäure erst dann zur vollen Geltung kommt, wenn zuerst die am leichtesten angreifbaren Stoffe aus dem Destillat mittels konzentrierter Säure ausgeschieden worden sind. Unter Umständen kann rauchende Schwefelsäure, neben ihrer wesentlich raffinierenden Wirkung, auch zur Bildung von gefärbten und schlecht riechenden, im Mineralöl löslichen Sulfurierungsprodukten Veranlassung geben; in solchen Fällen müssen die Öle, nach Behandlung mit rauchender Säure, noch mit kleinen Mengen konzentrierter Säure, die solche Stoffe aus dem Öl extrahiert, nachgewaschen werden[2]).

[1]) Die in dem Originalartikel von Condrea angegebenen, 5mal größere Zahlen beziehen sich, wie ich aus einer liebenswürdigen brieflichen Mitteilung des Verfassers entnehme, nicht auf 1, sondern auf 5 Liter.

[2]) Badische Anilin u. Soda-Fabrik, D. R. P. 93702.

Die spezifische Wirkung der rauchenden Schwefelsäure äußert sich auch im leichteren Angriff von fluoreszierenden Stoffen, die sich durch konzentrierte Säure allein überhaupt kaum ausscheiden lassen.

Neuerdings ist statt rauchender Säure das Schwefelsäureanhydrid selbst, in Dampfform, mit indifferenten Gasen verdünnt, in Vorschlag gebracht worden[1]); Näheres über seine Wirkungsweise ist noch nicht bekannt geworden.

Was die untere Konzentrationsgrenze betrifft, von der an die Schwefelsäure ihre reinigende Wirkung auf Mineralöle ganz einbüßt, so ist diese für verschiedene Wirkungen verschieden, da z. B. für die Sulfonierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen eine viel höhere Konzentration der Säure als für die Polymerisation von ungesättigten Verbindungen erforderlich ist. Bei der Untersuchung eines galizischen Kerosindestillates fand Schulz (l. c.), daß noch Säure mit 62,1% SO_4H_2 einen Teil der färbenden Stoffe in sich aufnehmen konnte, so daß die Farbe des Destillats (bei Anwendung von 2% Säure) von 0,0087% auf 0,0061% K_2CrO_4 gefallen war. Interessant sind auch folgende Zahlen, die Condrea bei der Behandlung eines mit seinem $^1/_2$ Vol. Benzin verdünnten schweren Bustenari-Destillates (0,920) mit je 50 Vol.-% Schwefelsäure erhalten hat:

Stärke der Säure % . . .	100	97	95	92	87	82	75	71	65
Zunahme der Vol.-% der Säureschicht	25	23	20	15,5	10	7	5	0	0

Die Wirkung der Säure auf das Destillat hat aber beim Gehalt von 71% SO_4H_2 noch nicht ganz aufgehört; obwohl die Säure in sich scheinbar nichts mehr aufnehmen konnte, befand sich über der Säure eine tiefgefärbte Schicht (2,5 Vol.-% bei 71%iger und 1,75 Vol.-% bei 65%iger Säure) von geschwefelten Polymerisationsprodukten[2]); das Lösungsvermögen wurde somit von der Schwefelsäure früher als die Polymerisierungsfähigkeit eingebüßt.

4. Temperatur. Der Einfluß der Temperatur auf den Raffinationsprozeß muß verschieden beurteilt werden, je nachdem, welcher Effekt dabei erzielt werden soll. Hat man vor allem eine möglichst vollständige Entfärbung des Produktes im Auge, so ist es fast immer vorteilhaft, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten; handelt es sich dagegen hauptsächlich um Ausscheidung von Asphaltstoffen und überhaupt von schweren, kohlenstoffreichen Verbindungen, so wird wohl in vielen Fällen das Umgekehrte richtig sein. Gewöhnlich gilt die Farbe der raffinierten Erdölprodukte als eines der wichtigsten Kriterien ihrer Güte; ob aber dieses stets zutrifft, ist sehr fraglich, denn die minimalen Spuren färbender Substanzen, die das Raffinat schon ganz bedeutend verdunkeln können, brauchen keineswegs für seine

[1]) J. Black, N. A. V. St. P. 968640.

[2]) Daß auch diese Substanz nicht durch einfache Ausflockung der ursprünglich vorhandenen kolloidalen Stoffe entstehen konnte, hat Condrea durch Schwefelbestimmungen usw. nachgewiesen.

Verwendungen nachträglich zu sein. Nun wird allerdings durch Temperatursteigerung die oxydative Bildung von färbenden Substanzen oder auch die Löslichkeit von dunklen Asphaltstoffen im Destillate erhöht; gleichzeitig aber steigt auch die Wirkung der Säure auf aromatische Kohlenwasserstoffe, auf ungesättigte kohlenstoffreiche Verbindungen usw.; wenn somit die Farbe des Raffinates nicht von entscheidender Bedeutung ist, so kann sich der Einfluß der erhöhten Temperatur im ganzen als ein günstiger erweisen. So z B. ist der hohe Gehalt der rumänischen Destillate an aromatischen Kohlenwasserstoffen für gutes Brennen von Kerosin in gewöhnlichen Lampen sehr nachträglich; diese Destillate werden daher vorteilhaft bei höheren Temperaturen raffiniert.

Eine eingehende interessante Studie über den Temperatureinfluß bei der Schwefelsäureraffination verdanken wir Zaloziecki[1]); ein galizisches Kerosindestillat (0,8148) wurde bei verschiedenen Temperaturen mit je 50 g Schwefelsäure (98,94% SO_4H_2) auf 1 Liter Öl gereinigt und die Mengen der unverbrauchten Schwefelsäure, der gebildeten Sulfosäuren, der Polymerisationsprodukte, sowie der Säuregrad und die Farbe des gereinigten Kerosins bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

t°	Säureteer g	Unverbrauchte SO_4H_2	Sulfosäuren als SO_4H_2 ber.	Polymerisationsprodukte	Säuregrad des Kerosins als SO_4H_2	Farbe in mm[2])
0	61,6	47,91	1,45	5,25	0,86	193
5	62,0	46,82	1,55	5,02	1,42	166,5
10	62,5	46,53	1,65	5,13	1,56	143,0
15	63,5	45,72	1,93	5,40	1,76	112,5
20	64,3	44,37	2,22	4,93	2,45	89,5
25	64,8	43,52	2,68	5,62	2,63	80,5
30	65,2	41,87	3,72	5,43	3,65	52,0
35	65,8	40,42	4,90	6,18	4,15	gelb
40	66,0	39,03	5,62	5,78	4,83	„
45	66,4	38,62	5,76	5,21	5,62	„
50	67,0	37,26	4,81	4,81	5,91	„

Wie man sieht, wird Schwefelsäure mit steigender Temperatur in immer wachsendem Grade ausgenutzt, wobei besonders der Sulfonierungsprozeß an Intensität gewinnt; die Bildung von Polymerisationsprodukten ist hier dagegen von Temperatur so gut wie unabhängig. Die bedeutende Verschlechterung der Farbe bei erhöhter Temperatur erklärt Zaloziecki durch intensivere Bildung von gefärbten Oxydationsprodukten, sowie durch reichlichere Wasserbildung, d. h. Verdünnung des Säureteers und — als Folge davon — Ausscheidung von petroleumlöslichen Asphaltstoffen.

Interessante Versuche über dieselbe Frage hat auch Condrea

[1]) Chem.-Ztg. **1895**, 875.
[2]) Verglichen mit willkürlich gewähltem Glase.

an einem rumänischen Destillat ausgeführt; im Gegensatz zu Zaloziecki fand er, daß auch die Bildung von Polymerisationsprodukten bei erhöhter Temperatur steigt, allerdings nicht in so starkem Grade wie die von Sulfosäuren. Sehr stark ist auch der Einfluß der Temperatur auf die oxydativen Prozesse, wie es sich in der Entwicklung von schwefliger Säure äußert. Condreas Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In allen diesen Versuchen wurde das Destillat (spez. Gewicht 0,8225) mit je 2% Säure (97,5%) gereinigt.

	Mischen mit Sauerstoff				
Raffinationstemperatur	0°	5°	10°	15°	35°
SO_2 g pro 1 Liter Destillat . .	1,773	1,901	1,988	2,305	5,584
Farbe des Raffinats in mm StW	270	260	250	230	170
Goudrongehalt des Säureteers %	10,44	10,95	11,30	11,95	14,37
Sulfosäurengehalt des Säureteers%	3,42	3,53	3,78	4,05	6,37
Schwefelgehalt des Goudrons %	5,52	5,40	5,25	5,05	4,33
	Mischen mit Luft				
Raffinationstemperatur	0°	5°	10°	15°	35°
SO_2 g pro 1 Liter Destillat . .	1,584	1,730	1,813	1,975	4,303
Farbe des Raffinats in mm StW	290	270	260	250	210
Goudrongehalt des Säureteers %	10,80	11,20	11,70	12,30	15,95
Sulfosäurengehalt des Säureteers%	2,97	3,05	3,40	3,85	5,20
Schwefelgehalt des Goudrons %	5,70	5,65	5,50	5,30	5,05
	Mechanisches Mischen				
Raffinationstemperatur	0°	5°	10°	15°	35°
SO_2 g pro 1 Liter Destillat . .	1,021	1,100	1,203	1,372	2,920
Farbe des Raffinats in mm StW	340	325	300	285	275
Goudrongehalt des Säureteers %	11,40	11,78	12,17	12,95	17,55
Sulfosäurengehalt des Säureteers%	2,00	2,55	2,90	3,01	9,03
Schwefelgehalt des Goudrons %	6,05	5,93	5,85	5,72	5,59

Der Einfluß der Temperatur auf den Raffinationsverlauf ist übrigens nicht immer so stark, wie wir es in den Versuchen von Zaloziecki und Condrea sehen; so z. B. fand Schulz einen kaum merkbaren Unterschied in der Farbe der Raffinate bei Behandlung eines galizischen Kerosindestillates mit je 2% Säure (93,22%) bei 15° und 50°, und erst bei 60° wurde die Farbe wesentlich verschlechtert.

Die Temperatur hat auch einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der der Säureteer sich absetzt; da die Zähigkeit von Mineralölen mit fallender Temperatur schnell zunimmt, so geht im allgemeinen das Absetzen des Säureteers um so langsamer vor sich, je niedriger die Temperatur des Destillats ist; bei Schmierölen ist man daher gezwungen, die Reinigung mit schwach (etwa bis 35 bis 40° C) angewärmten Destillaten vorzunehmen. Vereinzelt steht die Beobachtung Zalozieckis, nach der das Absetzen des Säureteers aus galizischen Kerosindestillaten bei 0° schneller und vollständiger als bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehe; dies soll nach Zaloziecki darin seine Erklärung finden,

daß der Säureteer bei 0° fester und weniger zähe wird; an russischen Destillaten konnte ich einen solchen Einfluß der niedrigen Temperatur nicht bestätigen.

5. Art der Mischung. Ein gutes Mischen des zu raffinierenden Erdölprodukts mit Schwefelsäure ist für den Erfolg der Raffination sehr wesentlich. Vom Standpunkte der Adsorptionshypothese aus ist dies selbstverständlich, da erst durch heftiges Mischen die Säure in feinere Tröpfchen zerteilt, d. h. ihre Wirkungsoberfläche entsprechend vergrößert wird. Aber auch die chemische Theorie der Raffination läßt einen solchen Einfluß der Mischung erwarten, da wir es hier mit einem zweiphasigen System zu thun haben.

In den ersten Zeiten der Erdölindustrie hat man sich zum Mischen von Erdölprodukten mit Säure und anderen Reagenzien mechanischer Rührwerke bedient; später sind diese fast ganz allgemein durch sog. Luftagitatoren, d. h. Apparate, in denen die Flüssigkeit mittels komprimierter Luft nahezu beliebig heftig durcheinandergemischt werden kann, verdrängt worden. Der Ersatz der mechanischen durch Luftmischung ist allerdings chemisch nicht gleichgültig, da die Luft sich gegen Erdölprodukte nicht ganz indifferent verhält, sondern oxydierend wirkt. Daß diese oxydierende Wirkung unter Umständen recht bedeutend werden kann, sieht man z. B. aus den in der Tabelle S. 194 zusammengestellten Angaben von Condrea. Ein zu langes Mischen mit Luft in Gegenwart von Säure kann nicht nur eine Verschlechterung der Farbe des Produktes, sondern noch eine andere unliebsame Erscheinung — nämlich Bildung von sauren, bei nachfolgender Alkalibehandlung sehr lästige Emulsionen verursachenden Verbindungen zur Folge haben[1]). Andererseits wirkt der Luftsauerstoff auch auf die Bleiauskleidung der Agitatoren oxydierend und beschleunigt auf diese Weise das Zerfressen des Bleis durch Säure.

Eine andere nachteilige Wirkung der Luftmischung ist die, daß die Säure durch die Feuchtigkeit der Luft verdünnt wird und dementsprechend einen Teil ihrer raffinierenden Kraft einbüßt. Daß dieser schädliche Einfluß bei einigermaßen feuchter Luft recht stark ist, zeigen folgende im Laboratoriom der Gebr. Nobel in Baku ausgeführten Versuche, wobei das Kerosindestillat jedesmal mit 0,5% Schwefelsäure von 93,8% SO_4H_2-Gehalt während 1 Stunde bei 27° mittels Luftstrom durchgemischt wurde:

	Endkonzentration der Säure	Farbe des Raffinats
Relative Feuchtigkeit der Luft 30% . .	66,6%	120 mm
„ „ „ „ 38 „ . .	64,6 „	70 „
Luft mit SO_4H_2 vorgetrocknet	74,5 „	180 „
Luft zirkulieren gelassen und getrocknet	72,3 „	150 „
„ „ „ „ „	72,4 „	160 „

[1]) s. Schestopal, Chem.-Ztg. 1891, 353; Haack, ib. 1892, 694.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man beim Mischen der niedrigeren Destillate mit Luft mit Verlusten infolge der Verdampfung zu rechnen hat; so z. B. wurden im Laboratorium der Gebr. Nobel in Baku folgende Verluste beim Durchblasen von Kerosin mit Luft ermittelt:

Temperatur	10°	20°	30°
5faches Volumen Luft	0,011%	0,024%	0,068%
10 „ „ „	0,025 „	0,048 „	0,126 „
15 „ „ „	0,036 „	0,080 „	0,167 „
20 „ „ „	0,045 „	0,104 „	—
25 „ „ „	—	0,130 „	—

Bei noch leichteren Destillaten (Benzin) sind die Verluste beim Luftmischen so groß, daß man sich hier ganz allgemein der mechanischen Mischung bedient. Zur mechanischen Mischung greift man häufig auch in den Fällen, wo es in erster Linie auf möglichst helle Farbe des Raffinates ankommt. In den meisten Fällen aber bietet die Luftmischung, neben den beschriebenen Mängeln, so viele praktische Vorteile (Billigkeit, Einfachheit des Betriebes, Leichtigkeit der Regulierung usw.), daß sie wohl als die weitverbreitete Methode bezeichnet werden muß. Die Verdünnung der Säure durch Luftfeuchtigkeit und Verluste infolge von Verdampfung können übrigens vermieden werden, wenn man die Agitatoren hermetisch abschließt und die ganze Operation mit demselben Quantum Luft ausführt, indem man die eingepreßte Luft aus dem oberen Teil des Agitators absaugt, sie wiederum von unten einpreßt und auf diese Weise während der ganzen Zeit zirkulieren läßt[1]).

6. Wirkungsdauer. Die Qualität der raffinierten Erdölprodukte kann sowohl durch zu kurze, wie auch durch zu lange Wirkungsdauer der Schwefelsäure ungünstig beeinflußt werden. Im ersten Falle ist natürlich die Reinigung unvollständig und setzt sich der Säureteer schlecht ab; in Laboratoriumsversuchen bei sehr energischem Schütteln genügt im allgemeinen eine Wirkungsdauer von 5 bis 10 Minuten, um den vollen Raffinationseffekt zu erzielen; im Großbetriebe braucht man dazu viel mehr Zeit, etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde. Zu lange Wirkungsdauer ist dagegen dadurch schädlich, daß erstens die Oxydation (bei Luftmischung) erhöht wird, zweitens die durch Schwefelsäure gebildeten gefärbten Asphaltstoffe zum kleinen Teil wieder in Lösung gehen können. Da die schweren, viskosen Öle sich schlecht mischen lassen, zieht man es im allgemeinen vor, solche Destillate, um die Wirkungsdauer nicht übermäßig verlängern zu müssen, bei etwas erhöhter Temperatur zu raffinieren.

7. Lichtwirkung. Der Einfluß der Belichtung beim Schwefelsäureraffinationsprozeß wurde von Zaloziecki[2]) an einem galizischen Kerosindestillat untersucht und als merklich schädlich gefunden, wie folgende Zahlen zeigen:

---

[1]) Chochlow, Russ. Priv. 6343; Naphtha **1902**, 460.
[2]) l. c.

Säuregrad des Kerosins (als SO_4H_2)								
Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
Reinigen im diffusen Licht	1,00	1,52	1,76	2,20	2,63	2,93	4,21	4,79
Reinigen im Dunkeln	0,86	1,72	1,56	1,76	2,48	2,63	3,65	4,15
	Farbe in mm							
Reinigen im diffusen Licht	175	160,5	130,5	108,5	85,0	77,5	61,0	45,5
Reinigen im Dunkeln	193	166,5	143,0	112,5	89,5	80,5	52,1	gelb

Nach Beobachtungen von Wischin verändern sich die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdölprodukte gebildete Asphaltstoffe in dem Sinne, daß sie ihre Unlöslichkeit im Petroleum einbüßen; je größer der Gehalt des Asphalts an Schwefel, um so größer soll seine Lichtempfindlichkeit sein. Diese Behauptungen Wischins verdienen um so mehr einer Nachprüfung und weiterer Untersuchung, als die Naturasphalte bekanntlich unter der Lichteinwirkung ihre Löslichkeit in Mineralölen umgekehrt einbüßen.

8. Verunreinigungen der Schwefelsäure. Der Einfluß verschiedener Verunreinigungen der Schwefelsäure auf den Raffinationseffekt ist noch wenig untersucht worden. Allgemein bekannt ist der schädliche Einfluß der Nitrose auf die Farbe der Raffinate, was sich durch Bildung von gefärbten Nitroprodukten erklären läßt. Wie groß dieser Einfluß sein kann, zeigen folgende im Laboratorium der Gebr. Nobel in Baku ausgeführten Versuche:

		Kerosin gereinigt		Pyronaphtha gereinigt
		mit 0,5% Farbe mm	1,0% Säure mm	mit 5,0% Säure mm
Weiße Fabriksäure	92,6%	140	175	48
„ „	+ 0,1% N_2O_5	140	158	26
„ „	+ 0,1% N_2O_3	104	100	8
„ „	+ 0,05% N_2O_3	130	130	8
„ „	+ 0,01% N_2O_3	135	175	30

Neuerdings hat Schulz[1]) nachgewiesen, daß auch der Gehalt der Schwefelsäure an Selen, resp. seleniger Säure einen sehr schädlichen Einfluß auf den Raffinationsvorgang ausübt und daß selbst ein bereits raffiniertes Destillat beim Schütteln mit selenhaltiger Säure nachdunkelt. So z. B. war die Farbe eines raffinierten Kerosins durch Behandlung mit 0,5% Selen enthaltender Schwefelsäure von 0,0020 auf 0,0029%, und durch Behandlung mit einer mit 0,5% seleniger Säure versetzten Säure sogar auf 0,0044% K_2CrO_4 gestiegen. Das durch selenhaltige Säuren verfärbte Kerosin läßt sich dann mit reiner Säure nur sehr schwer wieder entfärben. Da in solchem Kerosin Selen nicht nachweisbar ist, nimmt Schulz an, daß die Vergilbung hier durch eine, von der selenigen Säure hervorgerufene Oxydation verusacht wird (beim Auflösen von Selen in Schwefelsäure wird er bekanntlich zum Teil zu SeO_3H_2 oxydiert).

[1]) Chem.-Ztg. 1911, 1129.

Eine ähnliche verfärbende Wirkung übt auch der Zusatz von MnO_2 zu SO_4H_2 aus (andere Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure, können dagegen die entfärbende Wirkung der Schwefelsäure unterstützen).

9. Zusammensetzung des Rohprodukts. Es ist selbstverständlich, daß die Raffination um so leichter vor sich geht, d. h. um so weniger Säure erfordert und besseres Raffinat ergibt, je ärmer das zu reinigende Produkt an schädlichen, zu entfernenden Substanzen ist. Der Raffinationsverlauf steht daher in engster Abhängigkeit vom Gange der Destillation; je sorgfältiger die letztere geleitet wurde, um so ärmer ist das Destillat an gefärbten und schlecht riechenden Zersetzungsprodukten und in entsprechendem Maße wird die Raffinationsarbeit erleichtert. Jeder Fortschritt in der Destillation äußert sich daher in einer Verminderung des Säureverbrauchs bei der Reinigung, und daraus hauptsächlich erklärt sich z. B. der Umstand, daß man in Baku gegenwärtig bei der Raffination von Leuchtöl mit ca. 0,4 bis 0,5%, von Schmierölen mit 2,5 bis 4% Säure auskommt, während in früheren Jahren für Leuchtöle bis 2%, für Schmieröle bis 10% verbraucht wurden.

Aber auch abgesehen von schädlichen Stoffen, die als Verunreinigungen betrachtet werden können und deren Ausscheidung eben der Zweck der Raffination ist, hängt der Verlauf der letzteren von der näheren Zusammensetzung des Destillates, nämlich vom Grade seiner Homogenität in starkem Maße ab. Wie wir oben gesehen haben, wird jedes im Betriebe erhaltene Erdöldestillat aus vielen Fraktionen zusammengestellt, und jede dieser Fraktionen ist wiederum ein Gemisch von sehr vielen chemischen Individuen. Zwei Destillate, die in ihren physikalischen Eigenschaften ziemlich nahe übereinstimmen, können daher in ihrer chemischen Zusammensetzung stark voneinander abweichen, wenn das eine aus einer größeren Anzahl von Fraktionen besteht als das andere; das erste Destillat schließt in sich das zweite als sog. „Kern" ein, erhält aber außerdem einerseits leichtere, andererseits auch schwerere Fraktionen. Solcher Unterschied in der Homogenität ist für den Verlauf der Raffination von großer Bedeutung. Denn erstens nimmt der Gehalt an Asphaltstoffen, färbenden Substanzen, Zersetzungsprodukten usw. in aufsteigender Reihe der Fraktionen zu. Zweitens aber lassen sich auch die wertvollen Kohlenwasserstoffe der Erdöle mit steigendem Molekulargewicht immer leichter durch Schwefelsäure angreifen. Wenn wir somit zwei scheinbar gleiche Destillate zu reinigen haben, von denen das eine aus eng gewählten, das andere aus viel weiteren Fraktionen besteht, so wird das zweite mehr Säure erfordern und größere Reinigungsverluste ergeben als das erste, da es eben an schweren, durch Schwefelsäure angreifbaren Kohlenwasserstoffen reicher ist. Ein gutes Beispiel dazu gibt die Fabrikation von Leuchtölen in Baku; neben gewöhnlichem Kerosin wird hier, unter dem Namen „Meteor", eine, von der Ges. Gebr. Nobel eingeführte, höhere Sorte Leuchtöl fabriziert, zu deren Herstellung ein aus den Kernfraktionen des gewöhnlichen Kerosins bestehendes Destillat benutzt

wird; obwohl nun beide — sowohl das Kerosin-, wie auch das Meteordestillat — mit gleicher Proportion Säure gereinigt werden, ist die Farbe des Meteors bedeutend heller als die des Kerosins und sind die Reinigungsverluste im ersten Falle kleiner als im zweiten.

Ein noch eklatanteres Beispiel für die Bedeutung der Homogenität der zu raffinierenden Destillate entnehme ich einer Arbeit von Edeleanu und seiner Mitarbeiter (l. c.). Es wurden zwei Leuchtöldestillate von Bustenari mit je 30% rauchender Säure raffiniert; das eine Destillat, vom spez. Gewicht 0,819, ergab bei der fraktionierten Destillation (in 20 gleichen Volumfraktionen) in der ersten Fraktion das spez. Gewicht 0,786, in der letzten 0,899; das zweite Destillat, vom spez. Gewicht 0,823, gab entsprechend spez. Gewichte 0,765 und 0,915, bestand somit aus viel weiteren Fraktionen als das erste; nach der Reinigung fiel nun das spez. Gewicht des ersten Destillats auf 0,813, des zweiten auf 0,804, d. h. die Abnahme im spez. Gewicht des ersten betrug nur 0,006, des zweiten aber 0,019, was eben durch einen starken Angriff der schwersten Fraktionen bedingt war.

Es ergibt sich aus dem Gesagten die allgemeine Regel, daß es für die Raffination vorteilhaft ist, Destillate aus möglichst engen Fraktionen zusammenzustellen. In solchen Fällen, wo die Raffination möglichst weit getrieben werden soll, wo man also mit großem Säureverbrauch und großen Reinigungsverlusten zu rechnen hat, wie z. B. bei der Fabrikation von sog. Weißölen, zieht man häufig sogar vor, doppelt destillierte Destillate in Reinigung zu nehmen, da diese, wie wir oben gesehen haben, reiner und viel homogener als gewöhnliche Destillate sind, so daß die Kosten der doppelten Destillation durch Ökonomie an Säure und geringere Reinigungsverluste meist mit Überschuß kompensiert werden.

Der bei der Schwefelsäurebehandlung von Erdölprodukten sich bildende Säureteer entsteht, infolge des unumgänglich energischen Rührens während der Reinigung, in Form von kleinsten Flöckchen, die in einem einigermaßen zähen Öle sehr lange Zeit suspendiert bleiben können. Das langsame Absetzen des Säureteers hat eine entsprechende Verschleppung des ganzen Prozesses zur Folge; auch kann dadurch, infolge von partieller Wiederauflösung der ausgeschiedenen gefärbten Substanzen in Öl, eine Farbenverschlechterung des letzteren eintreten. Man hat daher nach verschiedenen Mitteln gesucht, die das Absetzen des Säureteers beschleunigen sollten. Man hat zu diesem Zwecke den Zusatz von feinem Sand, Mehl u. dgl. fein verteilten Stoffen empfohlen, um die einzelnen Teerpartikelchen durch die Körnchen dieser Stoffe zu größeren Flocken zusammenkleben zu lassen; auch hat man versucht, die Teerausscheidung mittels Zentrifugen zu beschleunigen. Am besten hat sich — wenigstens in Baku — das sehr einfache Verfahren bewährt, das darin besteht, daß man zum „sauren", d. h. mit Schwefelsäure behandelten Öl direkt, d. h. ohne das Absetzen von Säureteer abzuwarten, eine kleine Portion starker Natronlauge gibt und nun noch einige Minuten schwach umrührt; man sieht dann bald, daß der Säureteer,

der vor dem Laugenzusatz im Öl in Form von unzähligen kleinen Pünktchen umherschwamm, sich zu ziemlich großen Flocken zusammenballt, die sich nunmehr viel schneller zum Boden setzen. Die Wirkung der Lauge scheint hier darin zu bestehen, daß ihre Tropfen beim Umrühren der ganzen Ölmasse die kleinen Teerpartikelchen auffangen und agglomerieren. Statt Natronlauge kann übrigens (allerdings, wie es scheint, mit weniger gutem Erfolg) auch reines Wasser genommen werden.

Zwei sich auf das Absetzen von Säureteer beziehenden Beobachtungen verdienen hier hervorgehoben zu werden, obwohl ihnen eine, selbst hypothetische Erklärung zurzeit noch fehlt. Nach einer Angabe von Rakitin[1]) läßt sich die Ausscheidung des Säureteers nach der Reinigung des mit Benzin verdünnten Ölgoudrons außerordentlich beschleunigen, falls man zum sauren Öl 1% Ölsäure zusetzt; denselben Dienst tun auch Kerosinnaphthensäuren, die direkt aus dem Kerosindestillat, vor dessen Behandlung mit Schwefelsäure, ausgelaugt worden waren; die aus dem mit Schwefelsäure gereinigten Kerosindestillat gewonnenen (also kleine Mengen Sulfosäuren enthaltenden) Naphthensäuren bleiben dagegen ganz wirkungslos.

Die andere Beobachtung ist neuerdings von Seidenschnur[2]) bei der Raffination von Öldestillaten aus Hannoverschem Rohöl gemacht worden; es erwies sich nämlich, daß beim Reinigen von Gemischen zweier verschiedener Rohdestillate (z. B. Zylinder- und Petroleumdestillate) der gemischte Säureteer sich sehr schlecht absetzte; waren aber die teerbildenden Stoffe an dem einen Öl bereits vor dem Vermischen mit dem anderen durch Schwefelsäure entfernt worden, so ging das Absetzen des reinen Säureteers des anderen Bestandteils des Gemisches sehr glatt vor sich.

2. Alkalische Reinigung.

Das sog. saure, d. h. mit Schwefelsäure raffinierte Öl enthält noch, als schädliche Verunreinigungen, einerseits den größten Teil der ursprünglichen Naphthensäuren und Phenole, andererseits Ätherschwefel- und Sulfosäuren, die sich bei der Säurebehandlung gebildet haben, sowie schließlich kleine Mengen suspendierter Schwefelsäure. Die Ausscheidung dieser sauren Bestandteile bildet den Gegenstand der zweiten Hauptoperation des gewöhnlichen Raffinationsprozesses — der alkalischen Behandlung. Das Alkali — als das man fast ausschließlich Ätznatron gebraucht — führt die sauren Verbindungen in Salze über, die zum Teil sofort von der Lauge aufgenommen, zum Teil bei weiteren Auswaschungen des neutralisierten Öles aus diesem ausgeschieden werden. So einfach aber dieses Schema auch ist, so wird seine praktische Ausführung durch zwei Umstände kompliziert und in vielen Fällen be-

[1]) Trudi Tersky Techn. Ges. **1909, 8,** 129.
[2]) Petroleum **7,** 1172.

deutend erschwert: erstens durch Emulsionbildung und zweitens durch Hydrolyse der Seifen.

Beim innigen Vermischen der sauren Öle mit alkalischen Laugen bilden sich stets Emulsionen, d. h. milchige oder dicke rahmartige Flüssigkeiten, die dem unbewaffneten Auge gewöhnlich homogen erscheinen, unter Mikroskop dagegen sich als Aufschwemmungen von unzähligen Tröpfchen Öl in wässriger Lauge, resp. Lauge im Öl erweisen. Je nach dem Charakter des Öles, seiner Viskosität und Dichte, Natur und Menge seiner sauren Bestandteile, Stärke der Lauge, Temperatur usw. geht die Bildung von Emulsionen mehr oder weniger leicht vor sich, und sind die gebildeten Emulsionen mehr oder weniger beständig. Obwohl der Frage der Emulsionbildung bei der alkalischen Behandlung von Erdölprodukten die größte Wichtigkeit für den ganzen Raffinationsprozeß zugesprochen werden muß, ist sie bisher wissenschaftlich noch gar nicht untersucht worden; die verschiedenen Kunstgriffe, die zur Verhütung der Emulsionbildung in der Praxis üblich sind, tragen rein empirischen Charakter und sind vielmehr der Kunst des praktischen Raffineurs, als der Wissenschaft des Chemikers zu verdanken. Um so mehr Wert und Interesse bieten auch für den Erdölchemiker diejenigen rein wissenschaftlichen Untersuchungen über Emulsionen, die, obwohl bei anderen Gelegenheiten und zum Teil mit anderen Ölen ausgeführt, auch für das Verständnis der Emulsionbildung bei der Reinigung von Erdölprodukten nützliche Winke geben können.

Für das Verständnis der Emulsionbildung ist es, glaube ich, nötig, zwei Seiten dieser Erscheinung auseinanderzuhalten und getrennt zu analysieren: die eigentliche Emulsionentstehung und die Emulsionerhaltung. Die Emulsionentstehung wird hauptsächlich durch zwei Momente bewirkt: 1. heftige mechanische Bewegung (Schütteln, Zerstäubung); 2. partielle Auflösung. Daß das erste Moment schon allein ausreichen kann, um die feinsten Emulsionen zustande zu bringen, beweisen z. B. die Versuche von W. Lewis, der durch 48stündiges heftiges Schütteln eines gereinigten, neutralen Mineralöles (spez. Gewicht 0,9) mit reinem Wasser eine höchst feine und beständige Emulsion, mit der durchschnittlichen Größe der Öltröpfchen gleich $4 \cdot 10^{-5}$ cm, erhalten hat[1]). Bei der alkalischen Reinigung von Erdölprodukten, wo nicht so heftig und andauernd gemischt zu werden braucht, haben wir aber in viel höherem Grade mit dem zweiten Moment — der partiellen Auflösung — zu rechnen.

Wenn man unter Mikroskop, bei mittlerer Vergrößerung, einen Tropfen Maschinenöldestillat (roh oder mit Schwefelsäure vorbehandelt) mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge zusammenstoßen läßt, so sieht man, daß die Grenzlinie zwischen beiden momentan verschwindet und vom Öl zahlreiche, heftige Strömungen in die Lauge hinein entstehen; diese wirbelnden Fontanellen zerfallen alsbald an ihrem freien Ende in unzählige äußerst kleine Tröpfchen, während ihnen

[1]) Kolloid-Zeitschr. 4, 211.

andererseits an ihrer Ursprungsstelle neues Öl zufließt, so daß der ursprüngliche Öltropfen sehr schnell aus dem Gesichtsfelde verschwindet und erst beim Nachschieben des Trägerglases wieder sichtbar wird. Ähnliche Erscheinungen sind bereits vor vielen Jahren von Quincke[1]) an sauren vegetabilischen Ölen beim Zusammenbringen mit alkalischen Lösungen beobachtet und folgendermaßen gedeutet worden: bei der Berührung von saurem Öl mit Sodalösung bildet sich an der Oberfläche des Öles Seife; „die flüssige Seifenlösung breitet sich an der Grenze von Öl und wässriger Flüssigkeit aus und reißt die ungelösten Seifenteilchen und anhängende Ölmassen mit fort; dabei werden Ölfäden abgerissen und in die wässrige Flüssigkeit hineingezogen, wo sie in Kügelchen zerfallen." Diese Erklärung des Vorganges scheint mir allerdings nicht zutreffend zu sein, da dieselbe Erscheinung der freiwilligen Emulsionierung auch ohne Seifenbildung stattfinden kann, wenn z. B. einem säurefreien Öle eine genügende Menge Alkohol oder einer anderen wasserlöslichen Flüssigkeit zugesetzt worden war. Die Entstehung der Fontanellen mit nachfolgendem Zerfall in einzelne Tröpfchen ist daher vielmehr als eine Folge von Diffusionsströmen aus dem Inneren des Öltropfens in das umgebende Medium, also von Säure in alkalische Lauge (oder von Alkohol in Wasser) aufzufassen; die Strömungen bilden sich mehr oder weniger senkrecht zur ursprünglichen Öloberfläche, während, wenn es sich nach Quinckescher Auffassung um Abreißen der bereits gebildeten Seifenschicht handeln würde, die Ölfäden sich sozusagen von der Tropfenoberfläche abwickeln müßten.

Die soeben beschriebene Erscheinung der freiwilligen, durch keine mechanische Bewegung bedingten Emulsionierung gibt, glaube ich, auch den Schlüssel zum Verständnis eines bekannten, bei der Raffinierung von Mineralölen häufig benutzten Kunstgriffes, der darin besteht, daß man zu dem zu neutralisierenden Öl noch etwas Ölsäure (resp. auch Naphthensäuren) zusetzt. Wenn man einen Tropfen solchen mit Ölsäure versetzten Öldestillats wiederum unter Mikroskop mit einem Tropfen Alkali zusammenbringt, so sieht man ein ganz anderes Bild als vorher. Statt der wirbelnden, heftigen Fontanellen entstehen an der Öloberfläche wurstartige Auswüchse, die sich von dieser langsam abrollen und dann in verhältnismäßig große Tropfen zerfallen: es sind sog. Myelinformen, die bereits von Quincke (l. c.) beobachtet wurden und bei deren Zustandekommen die von ihm angenommene intermediäre Bildung einer dünnen Seifenhaut an der Öloberfläche in der Tat das bewirkende Moment der Erscheinung zu sein scheint; denn diese Haut verlangsamt den Zufluß neuer Mengen Alkalilösung und verhindert das Entstehen von Wirbelbewegungen; indem dann Wasser von außen durch die Haut in den Öltropfen hineindiffundiert, findet hier eine Quellung der äußeren Schicht und ihre Loslösung in Form von wurstartigen Auswüchsen statt. Da nun die Seifenhaut an der Öloberfläche sich nur dann bilden kann, wenn der Gehalt an seifenbildenden Säuren

[1]) Wied. Ann. **35**, 580.

einen gewissen Betrag erreicht hat, so muß ein Zusatz von Ölsäure zu solchen Mineralöldestillaten, die an und für sich nur schwach sauer sind, die sonst eintretende freiwillige Emulsionierung verhindern und somit die Emulsionbildung überhaupt abschwächen.

Es ist ohne weiteres klar, daß eine intensive mechanische Bewegung, indem sie immer frische Ölflächen freilegt, auch die freiwillige Emulsionierung stark befördert; es wird sich daher immer empfehlen, bei der alkalischen Reinigung der viskosen Destillate, die zur Emulsionbildung besonders stark neigen, die Intensität der Mischung, besonders im Anfange des Prozesses, zu mäßigen.

Die zweite Frage, die zur Aufklärung der Emulsionbildung untersucht werden muß, ist die der Weitererhaltung der im Verlaufe des eigentlichen Neutralisationsprozesses entstandenen Emulsion. Es ist ja klar, daß, falls die feinzerteilten Öltröpfchen nach Ablauf dieses Prozesses sofort oder in kurzer Zeit und vollständig untereinander wieder verschmelzen würden, daß dann die Emulsionbildung wissenschaftlich wenig und praktisch überhaupt kein Interesse bieten würde. Mit solchem vorübergehenden Zerfall der Ölmassen in einzelne kleine Tropfen haben wir z. B. bei der Neutralisation von Benzindestillaten zu tun, wo man daher von einer Emulsionbildung überhaupt gar nicht spricht. Sehr wenig beständig ist gewöhnlich auch die Emulsion bei der alkalischen Reinigung von Kerosindestillaten. Beständige Emulsionen entstehen dagegen bei der alkalischen Behandlung höherer Destillate, und bei diesen wollen wir uns etwas länger aufhalten.

Wenn man ein soeben mit der alkalischen Lauge gut durchgeschütteltes Öldestillat unter Mikroskop betrachtet, so sieht man folgendes. Den zusammenhängenden Grund, die sog. „äußere" Phase der Emulsion bildet das Öl. Auf diesem Grunde sieht man zahlreiche, aus der Lauge bestehende Inseln verteilt, die zum Teil sehr klein und kugelförmig, zum Teil aber ziemlich groß und dann meist ovaler Form sind. Das Innere dieser letzteren ist aber wiederum mit unzähligen Tröpfchen Öl gefüllt, so daß man hier nicht eine einfache, sondern eine zusammengesetzte Emulsion: Öl in Lauge und dann wiederum Lauge in Öl vor sich hat. Beim Stehenlassen dieses ursprünglichen Gemisches finden daher zwei parallele Vorgänge statt: einerseits das Heruntersinken der Laugentropfen im Öl, andererseits das Aufsteigen der Öltröpfchen in der Lauge. Die Geschwindigkeit v dieser beiden Bewegungen ist durch die bekannte Formel

$$v = \frac{2r^2(s' - s)\,g}{9\,\eta}$$

bestimmt, wo r den Radius des fallenden oder des hinaufsteigenden Tropfens, s das spezifische Gewicht von Öl, s' dasjenige von Wasser, g die Gravitationskonstante, η die innere Reibung der zusammenhängenden Phase bezeichnen. Für die heruntersinkenden Laugentropfen ist η die innere Reibung des Öles — viel größer als η für die innerhalb der Laugentropfen hinaufsteigenden Tröpfchen Öl; da aber der Unter-

schied zwischen den Radien dieser letzteren und der Laugentropfen noch bedeutender ist, und die Radien in die Bewegungsformel mit zweiter Potenz eingehen, so schreitet das Absetzen der Lauge aus dem Öl — besonders beim Anwärmen, wobei η stark abnimmt — viel schneller fort als das Aufsteigen der innerhalb der Laugentropfen eingeschlossenen winzigen Tröpfchen Öl. Das mit alkalischer Lauge vermischte Öldestillat trennt sich daher nach einiger Zeit ruhigen Stehens in zwei Schichten: oben das durch die kleinsten und daher in Schwebe gebliebenen Laugentröpfchen noch ungetrübte Öl; unten eine milchig aussehende Emulsion von Öl in Lauge (sog. „weiße Wässer"). Die ölige Schicht bietet weiter nichts Merkwürdiges; durch genügend langes Anwärmen ließe sie sich wohl auch ganz klären; gewöhnlich aber wird sie erst ein paar Mal mit ganz verdünnter Lauge ausgewaschen (wovon bald noch weiter die Rede sein wird) und dann schon geklärt. Interessant ist dagegen die untere milchige Schicht, die eigentliche Emulsion.

Bei genügend langem Stehen scheidet sich auch diese Emulsion ihrerseits in drei Schichten: oben Öl, unten durchsichtige oder nur opaleszierende Seifenlösung, dazwischen eine dicke, nahezu breiige Schicht, die sich unter Mikroskop wesentlich als eine sehr dichte Emulsion von Öl in Lauge erweist, eine Emulsion, deren unzählige winzige Öltröpfchen, ohne zu verschmelzen, aneinanderstoßen. Welcher Umstand verhindert nun das Zusammenschmelzen dieser Öltröpfchen und somit die Ausscheidung des Öles aus der Lauge?

Wir haben es hier mit einer der vielen Äußerungen der sog. Adsorption zu tun, einer Erscheinung, die ich weiter ausführlich zu behandeln Gelegenheit haben werde und deren Wesen, kurz gefaßt, darin besteht, daß ein gelöster Stoff sich an der freien Oberfläche der Lösung oder an den Grenzflächen dieser Lösung mit einer anderen festen, flüssigen oder gasförmigen Phase anreichert. Am stärksten tritt diese Erscheinung an kolloidalen Lösungen hervor, zu denen auch die Lösungen der Naphthenseifen gehören, und, als Folge davon, überziehen sich die in der Neutralisationslauge schwimmenden Öltröpfchen mit dünnen Seifenhäutchen, die das Verschmelzen der selbst in unmittelbare Berührung miteinander kommenden Tröpfchen verhindern. Alle Eingriffe, durch die diese Seifenhäutchen aufgelöst werden, bewirken daher auch die Zerstörung der Emulsion. Dazu gehört vor allem die Ansäuerung der Emulsion, also die Überführung der Seife in öllösliche Naphthensäuren; zu diesem Hilfsmittel wird manchmal in der Praxis Zuflucht genommen, in den Fällen nämlich, wo das Öldestillat beim Zusammenbringen mit der Natronlösung im ganzen zu einer dicken, sich gar nicht trennen wollenden Emulsion koaguliert. Die Ursachen dieser, übrigens auch bei den Kerosindestillaten (wenn auch nur sehr selten) vorkommenden Erscheinung sind noch nicht aufgeklärt; man weiß nur, daß sie viel weniger von der Art der Behandlung (also Stärke der Mischung, Konzentration der Lauge usw.), als von der Natur des Destillates abhängt. Wahrscheinlich steht sie im Zusammenhange mit der von

Robertson festgestellten[1]) Existenz des kritischen Verhältnisses von Lauge und Öl bei der Emulsionbildung. Das Charakteristische dieses Verhältnisses läßt sich z. B. aus folgender Tabelle ersehen:

Komponenten der Emulsion			Charakter der Emulsion
Oel[2]) ccm	Wasser ccm	1/4n. NaOH-Lösung ccm	
91	8	1	„Öl-Wasser"-Öl[3]), flüssig, unstabil.
89	10	1	„Öl-Wasser"-Öl, flüssig von körniger Struktur, sieht wie geronnen aus.
87	12	1	„Öl-Wasser"-Öl, flüssig, von körniger Struktur, sieht wie geronnen aus.
86	13	1	„Öl"-Wasser, überaus viskos, rahmartig weiß.
85	14	1	„Öl"-Wasser, rahmartig weiß, viskos.
84	15	1	„Öl"-Wasser, rahmartig weiß, leicht flüssig.

Man sieht somit, daß beim Verhältnis von Öl zur Lauge gleich 86:14 eine besonders viskose, dicke Emulsion gebildet wird, die sich sowohl mit mehr Öl, wie auch mit mehr Wasser verflüssigen läßt. Nach Robertsons Meinung „ist bei dem kritischen Mengenverhältnis von Wasser und Öl gerade so viel Seife vorhanden, daß sie die Oberfläche der Öltröpfchen zu umhüllen vermag, ohne daß dabei Zwischenräume von mehr als molekularer Dimension entstehen. ... Jeder Vorgang, der darauf abzielt, diese Tröpfchen zu deformieren, z. B. eine Flüssigkeitsströmung, müßte deren Oberfläche notwendigerweise vergrößern, da ja ein Körper als Kugel die geringste Oberfläche hat; dadurch würden, wenn eine Flüssigkeitsströmung stattfände, in den Seifenhüllen der Tröpfchen Risse entstehen und an diesen Stellen hohe Oberflächenspannungen zur Geltung kommen, die die Seifenpartikel wieder aneinander zu bringen suchten, um die Kugelform der Tröpfchen wieder herzustellen und so dem deformierenden Agens einen Widerstand entgegenzusetzen".

Ganz steife, cremeartige Emulsionen, die sich mit dem Messer zu Würfeln schneiden lassen und dann ihre Form lange Zeit aufbewahren können, beschreibt auch Pickering[4]); er hat sie durch heftiges Durchschütteln einer Leuchtölemulsion mit allmählich weiter zugesetzten Portionen Öl erhalten; die steife Emulsion enthielt schließlich 99% Leuchtöl, und der Rest bestand aus 1%iger Seifenlösung; wurde noch mehr Öl zugesetzt, so entmischte sich die ganze Emulsion. Mit derartigen Erscheinungen trifft man manchmal auch in der Praxis, bei der Neutra-

[1]) Kolloid-Zeitschr. 7, 7.
[2]) Olivenöl.
[3]) D. h. Emulsion von Wasser in Öl, wobei in den suspendierten Wassertropfen wiederum Öltröpfchen emulgiert enthalten sind.
[4]) Kolloid-Zeitschr. 7, 11.

lisation von Leuchtöldestillaten; eine solche steife Kerosinemulsion, die ich einmal näher zu betrachten Gelegenheit hatte, war von einer ausgesprochen wabigen Struktur, wobei die Wabenlamellen augenscheinlich aus Seifenlösung bestanden.

Wie gesagt, lassen sich sowohl die gewöhnlichen, wie auch die zuletzt besprochenen ganz dicken, resp. steifen Emulsionen durch Ansäuerung zerstören. Dabei aber wird natürlich wiederum ein Gemisch von Öl und Naphthensäuren, resp. das ursprüngliche saure Destillat erhalten. Ein Mittel, das die Zerstörung von Emulsionen, ohne daß die Seife zersetzt werde, bewirkt oder durch dessen Zusatz zur Natronlauge die Bildung von Emulsion bei der Neutralisation sich von vornherein vermeiden läßt, ist Alkohol. Die Bedeutung des Alkoholzusatzes scheint folgende zu sein. Die Untersuchungen von Krafft[1]) haben erwiesen, daß die alkoholischen Salze der höheren Fettsäuren, etwa von der Laurinsäure angefangen, zur Bildung von kolloiden Lösungen in Wasser neigen, und zwar um so mehr, je höher das Molekulargewicht der Säure und je größer die Konzentration der Lösung sind. Wie die Seifen der Fettsäuren, verhalten sich in ihren Lösungen auch die alkalischen Seifen der höheren Naphthensäuren. Nun ist es bekannt, daß die kolloid gelösten Stoffe sich im allgemeinen viel leichter als die normal gelösten adsorbieren lassen, und da das Verschmelzen der in einer Emulsion verteilten Öltröpfchen durch die ihre Oberfläche überziehenden Häutchen eines fremden Stoffes verhindert wird, so ist es zu erwarten, daß stabile Emulsionen besonders leicht in kolloiden Lösungen entstehen. In der Tat weiß man, daß ein Zusatz von Gummi, Eiweiß, Gelatine u. dgl. kolloiden Stoffen zur Stabilisierung von Ölemulsionen sehr stark beiträgt; auch hat Donnan[2]) nachgewiesen, daß die Emulgierfähigkeit der wässrigen Lösungen der Natronsalze der Fettsäuren für Öle erst von der Laurinsäure an, also eben zusammen mit dem kolloiden Charakter der Lösung, beginnt. Andererseits aber hat Krafft (l. c.) gefunden, daß die Seifen der höheren Fettsäuren in Alkohol sich völlig normal, nicht kolloid, auflösen lassen; da die Naphthenseifen in ihrem gesamten physikalisch-chemischen Verhalten den Fettseifen außerordentlich nahe stehen, so ist es höchstwahrscheinlich, daß auch sie in Alkohol normale Lösungen bilden, und eine solche Aufhebung des kolloiden Zustandes der Naphthenseife durch Zusatz von Alkohol muß das Aufhören der Häutchenausscheidung an der Oberfläche der Öltropfen, resp. das schnelle Verschmelzen der letzteren unter sich zur Folge haben. Für die Fabrikation von gewöhnlichen Schmierölen ist der Gebrauch von Alkohol zu teuer; bei der Herstellung von sog. Weißölen, die mit rauchender Schwefelsäure gereinigt werden und daher (s. w.) zur Emulsionbildung bei der Neutralisation besonders stark neigen, ist dagegen der Alkoholzusatz allgemein üblich; neben der Verhütung von Emulsion wird übrigens

[1]) Berichte **1899**, 1595.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **1899**, **31**, 42.

dadurch auch eine Extraktion gewisser färbender Stoffe aus dem Öle erreicht.

Ich habe schon oben erwähnt, daß die Emulsionbildung bei der Neutralisation von sauren Erdöldestillaten im allgemeinen um so leichter eintritt, mit je viskoserem Öl man es zu tun hat. Es muß aber noch hervorgehoben werden, daß manchmal Destillate von gleicher Viskosität sehr verschiedene Neigung zur Emulsionbildung aufweisen und daß diese somit noch von verschiedenen, bisher noch nicht aufgeklärten Faktoren abhängig sein muß. Es scheint z. B., daß Destillate, bei deren Abtreibung eine partielle Zersetzung stattgefunden hatte, bei der Neutralisation besonders leicht Emulsionen bilden. Möglich, daß hier der Umstand maßgebend ist, daß solche, an ungesättigten Zersetzungsprodukten reiche Destillate bei der Schwefelsäureraffination anormal viel Ätherschwefelsäuren und Sulfosäuren bilden. Daß aber diese letzteren die Emulsionbildung besonders stark begünstigen, ist auch sonst bekannt; da diese Sulfosäuren, im Gegensatz zu den Naphthen- und Fettsäuren, nicht nur in Form von Alkalisalzen, sondern auch in freiem Zustande wasserlöslich sind, und ihre Lösungen kolloiden Charakter zu besitzen scheinen (die Sulfosäuren lassen sich z. B. aus der wässrigen Lösung leicht aussalzen), so lassen sich saure Erdöldestillate nicht nur durch alkalische Laugen, sondern schon durch reines Wasser emulgieren, und zwar um so leichter, je mehr Sulfosäuren sich bei der Säureraffination gebildet hat; die mit rauchender Schwefelsäure gereinigten Destillate zeigen daher eine besonders starke Tendenz zur Emulsionbildung sowohl bei der Neutralisation, wie schon beim Waschen mit Wasser.

Neben der Natur des Destillates ist die Emulsionbildung noch von manchen anderen Faktoren: Temperatur, Stärke der Mischung, Konzentration, Reinheit der Lauge usw. — abhängig. Die Temperaturerhöhung schwächt im allgemeinen die Emulsionbildung ab und erleichtert die Scheidung der einmal gebildeten Emulsion. Daß das starke Mischen die Emulsionbildung befördert, ist nach dem oben auseinandergesetzten ohne weiteres klar. Viel weniger durchsichtig ist die Bedeutung der Konzentration der alkalischen Lauge. Im allgemeinen wird die Emulgierung durch stärkere Konzentrationen der Natronlauge, besonders bei den höheren Destillaten, ganz bedeutend begünstigt; die Benzin- und auch Kerosindestillate lassen sich auch mit starker Lauge (20° Bé und selbst darüber) reinigen; bei den Schmieröldestillaten ist man dagegen genötigt, mit möglichst verdünnter Lauge zu arbeiten, da sonst die Bildung von oben erwähnten dicken, rahmartigen Emulsionen leicht auftritt, was wohl mit der stärkeren Neigung der höheren Naphthenseifen zur Bildung von kolloiden Lösungen im Zusammenhange steht. Gewisse, allerdings nicht bei der Untersuchung der üblichen Neutralisation der Erdöldestillate gewonnenen Erfahrungen lassen es als möglich erscheinen, daß jedem sauren Destillat eine Konzentration und Menge der Natronlauge entsprechen, bei denen die Emulsion besonders leicht gebildet wird.

Solche Optimumkonzentrationen für die Emulgierung eines Mineralöls durch Lösungen verschiedener Fettseifen haben einerseits Donnan und Potts[1]), andererseits Pickering[2]) konstatiert. Es wäre gewiß sehr interessant, diese Frage, sowie auch den Einfluß von Salzen und anderen Fremdstoffen in der Lauge auf die Emulsionbildung bei der Neutralisation von Erdöldestillaten näher zu untersuchen.

Der zweite Umstand — neben der Emulsionbildung — der die alkalische Reinigung der Erdölprodukte erschwert, ist die Hydrolyse der Salze der Naphthensäuren (vielleicht auch der Sulfosäuren). Es ist schon oben auf die große Ähnlichkeit dieser Salze mit den Salzen der höheren Säuren der Fettreihe, d. h. mit Seifen, hingewiesen worden. Wie diese, neigen auch die Seifen der Naphthensäuren sehr leicht zur Hydrolyse, d. h. werden in wässriger Lösung nach der Gleichung:

$$RCO_2Na + H_2O \rightleftarrows RCO_2H + NaOH$$

in freie Säure und Alkali teilweise zerlegt. Hat man allein eine wässrige Seifenlösung vor sich, so ist die Hydrolyse nur gering, da ja die gebildete freie Säure und Alkali das Bestreben haben, sich wieder zu Seife zu vereinigen. Ist aber noch eine zweite Phase zugegen in der die Säure leicht löslich ist, so wird nach dem Massenwirkungsgesetz der Gleichgewichtszustand der hydrolysierten Seifenlösung aufgehoben, und es muß eine weitere Menge Seife hydrolysieren. Auf diese Weise konnte z. B. Krafft[3]) durch wiederholte Behandlung einer wässrigen Lösung von Palmitinseife mit Toluol der Lösung die gesamte Palmitinsäure entziehen, während freies Ätznatron in Lösung zurückgeblieben war. Die Hydrolyse kann auch umgekehrt, durch Ausscheidung des gebildeten Alkali, zum progressiven Fortschreiten gebracht werden; so haben z. B. Bottazi und Victorow[4]) aus einer neutralen Lösung von Marseiller Seife durch Dialyse eine milchige Emulsion von freien Fettsäuren und sauren Seifen erhalten.

Mit solchem Zusammentreffen zweier Phasen haben wir es bei der alkalischen Reinigung der Erdölprodukte zu tun; die Folge davon ist, daß das mit Alkali behandelte Öl stets gewisse Mengen saurer Seifen[5]) in sich aufnimmt und somit durch weitere Auswaschungen von dieser befreit werden muß. Die Hydrolyse wird, dem Massenwirkungsgesetz gemäß, durch überschüssige freie Alkali zurückgedrängt, aber selbst in Gegenwart von viel Alkali bleibt sie noch ganz merkbar. Interessante,

---

[1]) Kolloid-Zeitschr. **7**, 208.
[2]) Ibid. **7**, 11.
[3]) Berichte, **1894**, 1747.
[4]) Chem. Cbl. **1910**.
[5]) Bei der Behandlung von Palmitinseifelösungen mit Toluol fand Krafft, daß nur reine freie Palmitinsäure, ohne Seife, in Toluol übergeht; in Mineralölen dagegen findet man nach ihrer ersten Behandlung mit Natronlauge stets viel Asche, d. h. saure Seifen. Es wäre höchst interessant, die Hydrolyse und die Lösungsvorgänge bei der alkalischen Reinigung der Erdölprodukte näher zu untersuchen.

obwohl in quantitativer Richtung nicht ganz einwandfreie Versuche hat darüber Lissenko[1]) angestellt. Eine auf Lakmus und Phenolphthalein neutral reagierende Lösung von Naphthenseifen (2,76 g in 100 ccm) wurde in Gegenwart verschiedener Mengen ca. normaler Natronlauge mit neutralem Solaröl (spez. Gewicht 0,866) unter Erwärmen geschüttelt und der relative Gehalt des Öls an sauren Seifen durch Titration mit Phenolphthalein bestimmt; zu jedem Versuch wurden 5 ccm Seifenlösung und 100 ccm Öl genommen und folgende Resultate erhalten:

Zugesetzte Natronlauge	$^1/_{10}$ n-NaOH Verbrauch des Öls
0	1,23 ccm
0	1,13 „
1,35 ccm	0,68 „
2,75 „	0,23 „
5,00 „	0,13 „
10,00 „	0,13 „

Man sieht somit, daß der Gehalt von sauren Seifen im Öl durch viel überschüssiges Alkali stark heruntergedrückt, aber nicht zum Verschwinden gebracht wird. Statt einen großen Überschuß freien Ätznatron bei der ersten alkalischen Behandlung (sog. Neutralisation) des sauren Öles zu nehmen, ist es vorteilhafter, sich mit einem schwachen Überschuß zu begnügen, um dann die bei dieser ersten Operation im Öl zurückgehaltenen sauren Seifen durch nachfolgende Auswaschungen mit verdünnter Natronlauge auszuscheiden. Daß man diese Auswaschungen nicht mit reinem Wasser durchführen kann, ist nach dem soeben Gesagten selbstverständlich.

Der Grad der Hydrolyse der Naphthenseifen bei der Reinigung ist natürlich von vielen Umständen abhängig, wie: Konzentration der Natronlauge, Temperatur usw.; diese Verhältnisse sind leider noch gar nicht untersucht worden, und man kann à priori nur im allgemeinen sagen, daß die Hydrolyse mit der Konzentration der Lauge heruntergeht, mit der Temperatur dagegen steigt. Von diesem Standpunkte aus wäre es daher vorteilhaft, die Neutralisation und die Auswaschungen bei möglichst niedriger Temperatur und mit möglichst starken Laugen vorzunehmen; wir haben aber oben gesehen, daß wegen der Gefahr der Emulsionbildung gerade das Umgekehrte geboten wird, und da es immerhin viel weniger Mühe kostet, ein Öl von Natronseifen zu befreien, als eine Emulsion zu zerstören, so muß schließlich doch der letzteren Forderung Rechnung getragen werden. Von beiden Gesichtspunkten aus gleich günstig wirkt dagegen der Zusatz von Alkohol zu Natronlauge, denn dadurch wird sowohl die Emulsionbildung vermieden, wie auch die Hydrolyse stark heruntergedrückt; mittels alkoholischer Natronlauge (etwa 50% Alkohol) lassen sich daher seifenfreie Öle viel leichter herstellen als mittels gewöhnlicher wässriger; der hohe Preis des Alkohols

[1]) Trudi der Techn. Ges. Baku 1898. Vgl. auch Zaloziecki, Chem. Rev. 1897, 25 und 36.

macht allerdings seine Verwendung nur bei der Fabrikation von teureren Produkten, wie z. B. von Weißölen, rentabel.

Sowohl bei der Neutralisation der sauren Öle, wie bei den nachfolgenden Auswaschungen muß auf die Reinheit der alkalischen Laugen größte Acht gegeben werden. Als schädliche Verunreinigungen kommen hier Kalk-, Magnesia- und Eisensalze, resp. Hydroxyde in Betracht. Da nämlich die Naphthenseifen dieser Metalle in Wasser sehr schwer, resp. unlöslich, in Mineralölen dagegen leichter löslich sind, und sie, einmal im Mineralöl gelöst, sich nur schwer mit Natronlauge zu Natronseifen umsetzen, lassen sie sich aus dem Öl nur mit sehr großer Mühe wieder ausscheiden; es muß daher jeder Möglichkeit zur Bildung solcher Seifen von vornherein vorgebeugt, d. h. zum Auslaugen der sauren Öle nur ganz reines Wasser benutzt werden.

Die beschriebene Ordnung des Raffinationsprozesses: erst Reinigung mit Schwefelsäure, dann Neutralisation und Auswaschen mit Natronlauge kann in manchen Fällen mit Vorteil umgekehrt werden, oder richtiger gesagt: man kann vor der Reinigung mit Schwefelsäure noch eine Behandlung mit Natronlauge, sog. „Vorlaugen", einschalten. Man entzieht dadurch dem Destillat alle Naphthensäuren und Phenole, sowie eventuell auch einen Teil der Schwefelverbindungen (besonders wenn man — im Falle von schwefelreichen Destillaten — zur Natronlauge Bleioxyd zusetzt); arbeitet man dabei mit starker Natronlauge, so kann dem Destillat auch ein Teil der teerigen und färbenden Substanzen entzogen werden. Daß man durch solches Vorlaugen der eigentlichen Raffination mit Schwefelsäure vorarbeitet und dadurch an der zur Erzielung eines bestimmten Raffinationseffektes nötigen Menge Schwefelsäure spart, liegt an der Hand; denn alle genannten durch das Vorlaugen aus dem Destillate auszuscheidenden Stoffe würden sonst eine entsprechende Menge Schwefelsäure für sich in Anspruch nehmen. Weniger klar ist der Einfluß des Vorlaugens auf den Verbrauch von Natronlauge. Da bei dem gewöhnlichen Arbeitsgange ein Teil der Naphthensäuren und Phenole von der Schwefelsäure gelöst werden, sollte man erwarten, daß das Vorlaugen, indem es diesen Vorgang ausschaltet, einen entsprechend größeren Verbrauch an Ätznatron nach sich ziehen würde. In Wirklichkeit aber läßt sich der Verbrauch an Ätznatron, wenigstens bei der Reinigung von Kerosin und soweit die Praxis einiger Fabriken in Baku in Betracht kommt, durch das Vorlaugen sogar nicht unbedeutend heruntersetzen. Der Grund dieses unerwarteten Ergebnisses scheint darin zu liegen, daß das Auswaschen des sauren Destillates mit Wasser (das gewöhnlich vor der Neutralisation vorgenommen wird) bei vorgelaugten Destillaten besser als bei nicht vorgelaugten vor sich geht, so daß man bei der nun folgenden Neutralisation im ersten Falle mit weniger Natronlauge auskommt. Wodurch aber eine solche Erleichterung des Auswaschens bei vorgelaugten sauren Destillaten bedingt wird, ist noch unaufgeklärt; wahrscheinlich sind es die in kleinen Mengen gebildeten sulfonierten Naphthensäuren, die bei den nicht vorgelaugten Destillaten das Auswaschen erschweren.

Das vorgelaugte und mit Säure gereinigte Destillat muß, wie gesagt, noch mit Wasser und dann mit Natronlauge nachgewaschen werden, da sich bei der Säurereinigung verschiedene Sulfosäuren und Ätherschwefelsäuren bilden, die sich durch Wasser allein nicht ausscheiden lassen. Der ganze Raffinationsprozeß verläuft somit beim Vorlaugen nicht in zwei, sondern in drei Phasen, und erfordert dementsprechend drei übereinanderstehende Agitatoren, resp. muß das saure Destillat in den ersten Agitator zurückgepumpt und hier von neuem mit Wasser und Natronlauge behandelt werden. Diese Komplikation des Prozesses ist der Grund, weshalb die Raffination mit Vorlaugen, trotz der erwähnten Vorzüge, sich im allgemeinen nicht eingebürgert hat.

Nun noch einige Worte über das andere Reagens, das statt Ätznatron zur Ausscheidung der sauren Bestandteile aus den Erdöldestillaten vorgeschlagen wurde: der Ätzkalk. Ungelöschter Kalk reagiert mit sauren Destillaten äußerst schwach oder auch gar nicht, wohl aber gelöschter, und dieser zwar sowohl in Form von Kalkmilch, wie auch in trocknem Zustande. Der Vorteil des Ätzkalks im Vergleich zu Ätznatron wäre seine große Billigkeit; demgegenüber ist aber auf eine ganze Reihe Nachteile hinzuweisen, die in einem Berichte der Kommission der Technischen Gesellschaft von Baku (1894) folgendermaßen formuliert wurden: durch Ätzkalk allein läßt sich kein gut brennendes Leuchtöl erzielen, da die Kalksalze der Naphthensäuren sich in Kerosin auflösen und durch Wasser allein sich nicht auswaschen lassen; der Neutralisation mit Ätzkalk muß also eine Nachbehandlung mit etwas Natronlauge folgen[1]); der Reinigungsprozeß mit Ätzkalk beansprucht viel mehr Zeit als mit Ätznatron; der Kalkschlamm setzt sich langsam ab und läßt sich schwierig aus dem Agitator entfernen; der Ätzkalkverbrauch ist so groß (etwa 3% vom Destillatgewicht im Sommer und 5 bis 6% im Winter), daß dieser Kostenpunkt, trotz des niedrigen Preises des Produkts, nicht ganz unbedeutend ist; die Kalkseifen halten sehr viel (bis 5%) Kerosin in sich zurück. Die Reinigung mit Ätzkalk scheint daher überall außer Gebrauch gekommen zu sein.

3. Resultate der Raffination.

Im vorhergehenden sind die Veränderungen besprochen worden, die die Erdölprodukte bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge in ihrer chemischen Zusammensetzung erleiden. Es muß nun noch einiges darüber gesagt werden, welchen Einfluß die Raffination auf die physikalischen Eigenschaften der Erdölprodukte ausübt, sowie welche Verluste am Ausgangsmaterial sie nach sich zieht.

Die physikalischen Eigenschaften, die für die Beurteilung der Erdöl-

[1]) Demgegenüber ist allerdings zu bemerken, daß neuerdings Schulz (Petroleum **5**, 86) bei der Behandlung eines sehr schwach sauren Kerosindestillates von Boryslaw mit Ätzkalk allein, ohne Natronlauge, ein ganz normal brennendes Leuchtöl erhalten hat.

produkte in Frage kommen und durch Raffination sich verändern lassen, sind: Farbe, spezifisches Gewicht, Flammpunkt und Zähigkeit.

Die Farbe der raffinierten Öle ist immer bedeutend heller als die der Rohprodukte, und zwar im allgemeinen um so mehr, mit je größeren Mengen und je stärkerer Säure gereinigt wurde, so daß man gewöhnlich die Farbe eines Öles als ein Kriterium seines Reinheitsgrades ansieht. Sehr interessant sind die Farbenveränderungen, die während des Raffinationsprozesses selbst auftreten. Das sog. saure, d. h. mit Schwefelsäure behandelte, aber noch nicht neutralisierte Öl ist nämlich noch sehr dunkel und hat einen stark blauen Stich, der besonders schön bei den russischen Schmierölen hervortritt; erst bei der nachfolgenden Neutralisation schlägt die Farbe um und hellt sich das Öl auf. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt; ich glaube, sie in den winzig kleinen, im Öl suspendierten Partikelchen von Säureteer suchen zu müssen, da der erwähnte Farbenumschlag auch durch Schütteln des sauren Destillats mit Wasser, oder auch durch Filtrieren erreicht werden kann.

Das spezifische Gewicht nimmt im allgemeinen bei den Produkten der normalen Destillation nach der Raffination ab, und zwar um so mehr, je reicher das Rohprodukt an hochmolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Asphaltstoffen ist. Bei gewöhnlicher Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure ist diese Abnahme nicht groß und beträgt z. B. für Kerosindestillat aus Bakuschem Rohöl etwa 0,0005, für Schmieröle 0,003 bis 0,004; bei der Reinigung von Benzindestillaten kann sogar das spezifische Gewicht infolge von Verdunstung eine kleine Zunahme erfahren. Viel größer ist natürlich die Abnahme des spezifischen Gewichts bei energischerer Behandlung der Erdöldestillate mit rauchender Schwefelsäure; so z. B. fällt das spezifische Gewicht des Maschinenöldestillates bei erschöpfender Behandlung mit rauchender Säure zwecks Umwandlung in ganz farbloses „Weißöl" von etwa 0,905 auf etwa 0,885. Sehr groß ist auch die Abnahme des spezifischen Gewichts bei solchen Leuchtöldestillaten, die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind; so z. B. war das spezifische Gewicht eines rumänischen Kerosindestillats nach der Behandlung mit 30% rauchender Säure von 0,819 auf 0,804 gefallen.

Theoretisch viel interessanter sind jene Fälle, wo die Behandlung mit Schwefelsäure nicht eine Ab-, sondern eine Zunahme des spezifischen Gewichts nach sich zieht, was bei den Produkten der destruktiven Destillation zu beobachten ist. So z. B. fand Semjenow[1]) bei der Reinigung eines durch das Kraken von Masut erhaltenen Kerosins mit 10% konzentrierter Schwefelsäure ein Anwachsen des spez. Gewichts von 0,815 auf 0,820. Solches Verhalten kann, wie schon oben gesagt, durch Polymerisierung der bei dem Kraking gebildeten ungesättigten Verbindungen erklärt werden, wobei schwerere, in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Produkte gesättigten Charakters entstehen. Zum

[1]) Technitscheski Sbornik 1893, 169.

Teil kann auch die Ausscheidung der leichten Zersetzungsprodukte durch Schwefelsäure die Ursache der Zunahme des spez. Gew. sein.

Der Flammpunkt der Produkte der normalen Destillation bleibt nach gewöhnlicher Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure entweder unverändert oder — bei den Schmieröldestillaten — wächst um einige Grade infolge der Ausscheidung der flüchtigeren ungesättigten Zersetzungsprodukte. Bei der Behandlung mit größeren Mengen rauchender Säure nimmt der Flammpunkt dagegen um einige Grade ab, da in diesem Falle ein großer Teil der höher molekularen und schwer flüchtigen Bestandteile von der Säure weggelöst wird. Sehr groß ist die Zunahme des Flammpunkts bei der Raffination der Produkte der destruktiven Destillation, die viel niedrig siedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten und von diesen bei der Reinigung befreit werden; nach einer Beobachtung Semjenows (l. c.) ist dieser Einfluß der Raffination um so größer, um je leichteres Produkt es sich handelt; so z. B. war der Flammpunkt bei einem Krakingdestillat vom spez. Gewicht 0,750 von 10 auf 20°, dagegen bei einem Destillat 0,832 nur von 78 auf 83° gestiegen.

Die Zähigkeit nimmt bei der gewöhnlichen Raffination merklich ab, und zwar um so mehr, je viskoser das Destillat ist, wie es z. B. aus folgenden Zahlen für Bakusche Schmieröldestillate zu ersehen ist:

	roh		raffiniert	
	Spez. Gewicht	E_{50}	Spez. Gewicht	E_{50}
Spindelöl	0,9011	3,02	0,8980	2,98
,, ...	0,9040	3,16	0,9000	3,10
Maschinenöl	0,9119	6,89	0,9085	6,77
Zylinderöl	0,9170	16,77	0,9122	14,45

Noch viel stärker fällt die Zähigkeit bei der Reinigung von asphaltreichen Erdölrückständen, sowie auch bei der Behandlung von Destillaten mit rauchender Schwefelsäure.

Die Raffination der Erdölprodukte ist natürlich, wie jede Raffination, schon deshalb mit Verlusten im Gewichte des zu reinigenden Produktes verbunden, weil eben die Ausscheidung der schädlichen Bestandteile das Wesen dieses Prozesses ausmacht. Bei dem allgemein üblichen, oben beschriebenen Raffinationsprozeß mit Schwefelsäure und Ätznatron hat man aber leider nicht nur mit diesen unvermeidlichen, zum Erfolg des Prozesses gehörenden Verlusten, sondern auch mit solchen des wertvollen Produktes selbst zu rechnen. Es reißen nämlich sowohl die Säureteere, wie die alkalischen Laugen mehr oder weniger bedeutende Mengen des gereinigten Öles mechanisch mit, die im allgemeinen nur zum kleinen Teil durch Abstehenlassen der Teere resp. Laugen wiedergewonnen werden können. Bei den Säureteeren ist der Gehalt an mitgerissenen (resp. kolloidal aufgenommenen) Ölen fast gar nicht untersucht worden, scheint aber im allgemeinen nicht so ganz klein zu sein.

Noch mehr ist dies der Fall bei den alkalischen Laugen. Diese — also alkalische Naphthenseifenlösungen — vermögen ganz bedeutende Mengen Kohlenwasserstoffe in Lösung zu halten, und ist dieses Vermögen um so größer, je höher in der Reihe der Destillate wir hinaufsteigen. Vollständig gut abgestandene und klare (resp. schwach opaleszierende, aber durch Filtrieren nicht weiter zu klärende) Laugen von der Kerosinreinigung enthalten bis 12 Teile Kerosin, ebensolche Laugen von der Maschinenölreinigung — bis 60 und mehr Teile Öl auf 100 Teile Naphthensäuren in Lösung. Das Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe steigt mit der Konzentration der Seifenlauge; hat man z. B. ein Kerosindestillat mit starker Natronlauge gereinigt und versetzt die klare, gut abgestandene Lauge mit Wasser, so scheidet sich ziemlich viel Kerosin ab; aus diesem Grunde ist es vorteilhafter, Kerosin mit nicht zu starker Natronlauge zu reinigen. Bei den Laugen von der Schmierölreinigung kommen noch die Mengen Öl hinzu, die in Form von Emulsion aufgenommen und zurückgehalten werden, so daß hier das Öl gewöhnlich das Mehrfache der eigentlich allein auszuscheidenden Naphthensäuren ausmacht. Die Totalverluste bei der Raffination der Erdölprodukte hängen stark ab einerseits von der Qualität des Ausgangsmaterials, anderseits von der Stärke und Proportion der Schwefelsäure. In Baku betragen sie durchschnittlich für:

Benzin . .	ca. 1%	
Kerosin . .	2 bis 2½ „	
Spindelöl . .	13 „ 15 „	davon entfallen 5 bis 6% auf Verluste bei
Maschinenöl	11 „ 12 „	der Säurereinigung, das übrige auf die Neu-
Zylinderöl .	ca. 10 „	tralisation und Auswaschungen.

Ähnliche Zahlen werden auch von Halaceanu für rumänische Öle angegeben. Die größeren Verluste bei der Reinigung von Spindelöl in Vergleich zu höheren Schmierölen erklären sich durch stärkere Emulsionbildung bei der alkalischen Reinigung, was seinerseits vom höheren Gehalt des Spindelöls an Naphthensäuren abzuhängen scheint.

4. Verwertung der Raffinationsabfälle.

Die Vollständigkeit der Verwertung sog. Abfälle kann fast immer als ein Maßstab für den Entwicklungsgrad einer Industrie gelten. Eine neue Industrie, solange sie noch in den Kinderschuhen steckt, richtet ihre Aufmerksamkeit auf die rationelle Ausbildung der Verfahren zur Herstellung ihrer eigentlichen Produkte. Die Stoffe, die nebenbei als sog. Abfälle erhalten werden, fangen erst in dem Maße an Bedeutung zu gewinnen, als die steigende Konkurrenz und andere ökonomische Umstände eine möglichst weitgehende Verbilligung der Fabrikation zur dringenden Notwendigkeit machen; dann lenkt die Industrie ihr Augenmerk auf die früher ihr nur lästig gewesenen Abfallstoffe und findet hier sehr oft eine ganz wesentliche Gewinnsquelle. Eklatante Beispiele eines solchen Entwicklungsganges zeigt uns die Geschichte der Erdöl-

industrie in Baku. Solange man aus dem Erdöl nur Kerosin zu gewinnen verstand und bevor die Vorrichtung zum Verheizen des flüssigen Heizmaterials, die sog. Forsunka, erfunden worden war, hat man die Erdölrückstände (Masut) als einen höchst lästigen Abfallstoff angesehen, mit dem man nichts anzufangen wußte und den man daher entweder ins Meer fließen oder in besonderen Gruben verbrennen ließ. Jetzt ist bekanntlich Masut einerseits als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Schmierölen, andererseits als Heizstoff eines der wichtigsten Erzeugnisse der Erdölindustrie geworden, und in den letzten Jahren hat es die Konstellation der ökonomischen Verhältnisse in Baku mit sich gebracht, daß man meist nicht die gesamten Kerosinfraktionen aus dem Rohöl abtreibt, sondern einen guten Teil davon mit Absicht im Masut beläßt und somit als solches auf den Markt bringt. Dieselbe Geschichte wiederholte sich mit den leichtesten, sog. Gasolinfraktionen des Erdöls. Noch vor 10 Jahren war Gasolin in Baku meist als ein störender, feuergefährlicher Abfall betrachtet und im besten Falle zum Heizen verwendet. Gegenwärtig ist die Verarbeitung von Gasolin zu Benzin einer der gewinnreichsten Zweige der Erdölindustrie. Der „Abfallstoff" von gestern ist heute zum wertvollen Handelsprodukt geworden.

In folgenden Zeilen will ich nun die wichtigsten Vorschläge besprechen, die eine ähnliche Metamorphose der als Abfälle der Raffination bezeichneten Stoffe zu wertvollen Produkten bezwecken. Die Zahl dieser Vorschläge ist sehr groß; mehrere davon haben sich in der Praxis bewährt und eingebürgert, und gegenwärtig können wohl die meisten Abfallstoffe der Raffination eine nützliche Verwertung finden. Im allgemeinen ist aber die Art solcher Verwertung noch recht primitiv, und die Aufgabe der weiteren Durcharbeitung dieses Gebietes scheint mir sehr aussichtsreich zu sein.

Säureabfälle. Die Abfälle, die man bei der Säurereinigung von Erdölprodukten erhält, sog. Säureteere, sind sehr verschieden, in Abhängigkeit einerseits von der Art des Mineralöls, andererseits von der Stärke der Schwefelsäure. Man kann drei Hauptgruppen der Säureteere unterscheiden: 1. Abfälle der Benzin- und Kerosinreinigung nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure; 2. Abfälle der Schmieröle und anderer schwerer Erdölprodukte nach Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure; 3. Abfälle nach Reinigung verschiedener Erdölprodukte mit rauchender Schwefelsäure.

1. Die Abfälle der Kerosinreinigung stellen gewöhnlich ziemlich leicht fließende, schwarz gefärbte Teere vor, mit stechendem sauren Geruch. Da der Teer sehr viel freie Schwefelsäure enthält, so findet beim Verdünnen mit Wasser eine Trennung in zwei, resp. drei Schichten statt; unten sammelt sich die durch gelöste organische Bestandteile braun gefärbte Säure, oben schwimmt ein mehr oder weniger dickes Öl auf, das aus polymerisierten, verharzten, geschwefelten und anderen Produkten der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Rohdestillat besteht; zwischen diesen beiden Hauptschichten können sich, als eine dünne dritte Schicht, die schwarzen, zähen, wasserlöslichen Sulfo- und

Ätherschwefelsäuren einlagern; ein Teil dieser Säuren, sowie eventuell die Stickstoffbasen bleiben in der unteren Schwefelsäureschicht gelöst, und wenn der Teer mit einer genügenden Menge Wasser versetzt worden war, so bleibt diese Mittelschicht überhaupt aus.

Die nähere Zusammensetzung kann natürlich bei den Säureteeren verschiedener Provenienz sehr verschieden sein. Nach einer Angabe von Pilat und Starkel[1]) enthalten die Säureteere von der Raffination der galizischen Kerosindestillate 10 bis 30% organischen Goudrons, 52,1 bis 62,8 % freier Schwefelsäure (durch Barium fällbar) und bis 8% Schwefelsäure in Form von Sulfosäuren. Diese Zusammensetzung der Säureteere änderte sich weder nach 30stündigem Durchblasen mit Luft, noch nach einem 1 Monat langen Aufbewahren. In einem Säureteer von der Raffination des russischen Kerosindestillates fand ich 16,4% organischen Goudrons, 62,4% freier Schwefelsäure und nur 2,1% SO_4H_2 in Form von Sulfosäuren, resp. Ätherschwefelsäuren; beim Kochen des mit Wasser versetzten Säureteers ließen sich mit Wasserdampf 7,7% eines angenehm pfefferminzartig riechenden Öles abtreiben; das Öl reagierte energisch mit Brom, Salpetersäure, $KMnO_4$ u. dgl., und dürfte zum Teil den auf ähnlichem Wege von Markownikow erhaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen — wahrscheinlich tertiären Alkoholen[2]) — verwandt sein. Daß dieses Öl zum größten Teil durch Zersetzung von Sulfo- und Ätherschwefelsäuren entstanden war, folgt daraus, daß die Menge des Goudrons nach dem Kochen nahezu unverändert geblieben, während der Gehalt an freier Schwefelsäure (natürlich nach Herstellung des ursprünglichen Volumens) von 62,4 auf 64,1% gestiegen war. Beim Fraktionieren dieses Öles gingen 12,4% bis 150° und 59,5% von 150 bis 200° über.

Die leichte Scheidung des Säureteers in Schwefelsäure einerseits und den organischen Rest andererseits erlaubt eine getrennte Verwertung dieser beiden Teerbestandteile.

Es könnte nun scheinen, daß die Verwertung der Säure keine weiteren Schwierigkeiten biete und am einfachsten auf dem Wege der direkten Konzentration geschehen würde. In Wirklichkeit aber stößt die Ausführung dieses Prozesses auf nicht unerhebliche Hindernisse, die dadurch bedingt sind, daß die mit Wasser ausgeschiedene Säure, neben Sulfosäuren und Salzen der Stickstoffbasen, auch noch beträchtliche Mengen Teerstoffe in sich gelöst enthält. Beim Eindampfen der Säure scheiden sich diese Teerstoffe allmählich aus und müssen fortwährend abgeschöpft werden; diese Ausscheidung ist aber bei weitem nicht vollständig, und die durch direkte Konzentration erhaltene Schwefelsäure ist daher ganz dunkel gefärbt und noch reich an Teerstoffen. Während der Konzentration der Säure findet auch eine Oxydation der organischen Stoffe unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure statt; je weiter man konzentriert, um so energischer geht natürlich diese Oxydation

[1]) Petroleum **6**, 2177.
[2]) oder, nach Tichwinsky, Ketonen.

vor sich, und da die vollständige Oxydation einer organischen Substanz auf je 1 Teil Kohlenstoff über 16 Teile Schwefelsäure verbraucht, werden die Verluste an Säure allmählich so groß, daß man auf diese Weise zu höheren Konzentrationen praktisch nicht gelangen kann. Man ist daher gezwungen, die einigermaßen konzentrierte Säure wiederum mit Wasser zu verdünnen, wobei sich von neuem Teerstoffe ausscheiden lassen, dann von neuem zu konzentrieren und diese Operation eventuell mehrmals zu wiederholen. Es müssen somit beim Regenerationsprozeß der Schwefelsäure aus dem Säureteer ganz merkwürdige Veränderungen mit den gelösten Teerstoffen vor sich gehen, da die Stoffe, die nach dem ersten Versetzen des Säureteers mit Wasser in der verdünnten Säure in Lösung zurückbleiben, ihre Löslichkeit während der Konzentration einbüßen; leider sind die dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge noch gar nicht untersucht worden.

Aber auch durch wiederholtes Versetzen der Säure mit Wasser lassen sich nicht alle Teerstoffe ausscheiden, so daß man selbst nach mehrfacher Wiederholung der Operation eine dunkle Säure erhält. Es sind daher verschiedene Vorschläge gemacht worden, die Abfallsäure nach Verdünnen mit Wasser und Abscheidung der Hauptmenge von Teerstoffen, mittels Elektrolyse oder Dialyse oder Kohle u. dgl. zu entfärben; mit verdünnter Säure gelingt dieses ganz gut; beim weiteren Eindampfen tritt aber wieder eine Färbung auf, als Folge von Oxydation der gelösten organischen Stoffe durch Schwefelsäure. Immerhin findet die regenerierte, sog. „schwarze" Schwefelsäure Anwendung zur Reinigung von Erdölprodukten und, wie es scheint, kann man sie besonders zur Raffination von Schmierölen ganz gut gebrauchen. Bei der Reinigung von Kerosindestillaten bietet die Verwendung der schwarzen Säure, wie Hausmann[1]) berichtet, den Übelstand, daß ein Teil der in der Säure noch vorhandenen Sulfosäuren sich in Kerosin auflöst, was bei der nachfolgenden Neutralisation einen größeren Verbrauch an Natronlauge nach sich zieht. Bei der Analyse einer solchen regenerierten Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,846 fand Hausmann: 94,64% SO_4H_2, 2,1% Sulfosäuren und 0,82% Asphaltstoffe.

Ein geistreiches Verfahren zur Darstellung von ganz reiner konzentrierter Schwefelsäure aus Säureteer haben Blacher und Stenzel ausgearbeitet[2]): man läßt die auf ca. 60° Bé konzentrierte schwarze Säure in eine Retorte mit reiner, über 300° erhitzter Schwefelsäure langsam einfließen und leitet gleichzeitig Luft durch; es findet eine vollständige Verbrennung der organischen Stoffe zu CO_2 statt und ganz reine Schwefelsäure destilliert über; da dabei nur Spuren schwefliger Säure entstehen, muß entweder die Oxydation der organischen Stoffe direkt durch den Luftsauerstoff geschehen oder auf Kosten der Schwefelsäure vor sich gehen, dann aber das gebildete Schwefeldioxyd durch den Luftsauerstoff sofort wieder oxydiert werden. Dieser Prozeß geht

[1]) Petroleum **6**, 2301.

[2]) D. R. P. 221655 der Steaua-Romana-Ges.; vgl. auch Wispek, Petroleum **6**, 1045.

noch viel glatter vor sich, wenn man nach dem Vorschlage v. Pilats[1]) der destillierenden Säure etwas Quecksilbersulfat, resp. Quecksilber zusetzt; die günstige katalytische Wirkung des Quecksilbers bei der Oxydation von organischen Stoffen durch Schwefelsäure ist ja übrigens auch aus dem Kjeldalschen Stickstoffbestimmungsverfahren, sowie aus dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Herstellung von Phthalsäure aus Naphthalin bekannt.

Die schwarze Säure kann in vielen Fällen auch direkt, statt reiner konzentrierter Schwefelsäure, Verwendung finden, so zur Herstellung von Superphosphat, allerlei Salzen u. dgl.

Der organische Teil des Säureteers, der sich aus diesem durch Zusatz von Wasser ausscheiden läßt, besteht aus Polymerisierungs- und anderen Produkten der Einwirkung der Schwefelsäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Asphalt- und Harzstoffe usw. Seine nähere Zusammensetzung ist bisher kaum untersucht worden. Die einzige Verwertung, die dieser Teer bisher gefunden hat, ist die Darstellung von künstlichem Asphalt durch Abtreiben der flüchtigen Bestandteile, eventuell unter gleichzeitiger Oxydation mit Luftsauerstoff; im letzteren Falle soll man ein elastisches, als Kautschuksurrogat geeignetes Produkt erhalten können.

Sehr interessant ist der Umstand, daß der aus dem Kerosinsäureteer mit Wasser ausgeschiedene, halbflüssige Goudron sich bei längerem Stehen stark verdickt; war er dagegen mit Wasser gründlich ausgewaschen und von Schwefelsäure vollständig befreit, so tritt die Verdickung nicht ein. Einen solchen ausgewaschenen Goudron haben Pilat und Starkel untersucht und gefunden: spez. Gewicht 0,948; Flammpunkt nach Brenken 55°; Viskosität $E_{50} = 1{,}3$; fraktionierte Destillation:

Temperatur	%	Spez. Gew.
85 bis 200°	23,66	0,830
200 „ 250°	26,50	0,906
250 „ 280°	14,03	0,960

weiter trat Zersetzung unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein.

Die Abfallsäure der Benzinreinigung steht im allgemeinen dem Kerosinsäureteer nahe, ist aber bedeutend ärmer an organischen Bestandteilen, daher viel heller und dünnflüssiger.

2. Die Abfälle der Schmierölreinigung unterscheiden sich von den Kerosinabfällen durch ihre dicke, zähe Konsistenz, weshalb sie sich mit Wasser in zwei Schichten nicht scheiden lassen. Die Schwefelsäure läßt sich daher aus diesem Säureteer nur durch widerholte Auskochungen mit Wasser auswaschen, und wird in solcher Verdünnung erhalten, daß ihre Regeneration sich im allgemeinen als nicht lohnend erweist. Der organische Teil des Säureteers von der Schmierölreinigung eignet sich dagegen, dank eben seiner Zähigkeit, sehr gut zur Fabrikation von

[1]) Privatmitteilung.

künstlichem Asphalt. Die Säureteere von der Paraffinreinigung stehen der Schmierölen nahe.

Die Säureteere von der Schmierölraffination verändern sich beim Aufbewahren ziemlich schnell, und zwar werden sie nicht nur fester, sondern es ändert sich auch ihr Gehalt an freier Schwefelsäure. So z. B. habe ich in einem von der Raffination eines Ölgoudrons mit 10% SO_4H_2 gewonnenen Säureteers folgende Mengen freier Schwefelsäure gefunden:

am	1. Tage	6,5%
„	3. „	2,4 „
„	7. „	0,47 „

Ein sehr hübsches Verfahren zur Aufarbeitung von Säureteeren der Schmierölraffination haben neuerdings, unabhängig voneinander, Schmitz[1]) und Seidenschnur[2]) ausgearbeitet. Das Verfahren beruht darauf, daß die organischen Anteile der gewöhnlichen Säureteere, die in Benzin u. dgl. Mineralölen sehr wenig löslich sind, sich von gewissen Lösungsmitteln, wie z. B. Mittel- und Schwerölen des Steinkohlenteers usw. leicht aufnehmen lassen. Man erhält also bei der Behandlung der Säureteere mit diesen Lösungsmitteln einerseits die freigebliebene Schwefelsäure, die nach entsprechender Reinigung und Konzentrierung wieder gebraucht werden kann, andererseits eine Lösung von organischen Polymerisationsprodukten, die sich, nach Abtreiben des Lösungsmittels, zu verschiedenen Zwecken (als Bindemittel für Kleinkohle, Dachpappenimprägnierung, Herstellung von künstlichem Asphalt usw.) eignen. Höchst merkwürdig ist die von Seidenschnur gemachte Beobachtung, daß der Schmierölsäureteer, wenn man ihn mit kleinen Mengen von Wasser fortgesetzt durchknetet und jedesmal vor Einbringen neuer Wassermengen die zur vorhergehenden Behandlung benutzte entfernt, nach 8 bis 12maliger Wiederholung derartiger Behandlung vollständig wasserlöslich wird; aus der wässrigen Lösung soll sich das Wasser wieder verdampfen und dabei wieder ein wasserlösliches Öl gewinnen lassen. Über die Natur dieses ganz eigenartigen Produktes wird leider nichts mitgeteilt.

3. Die Abfälle nach Reinigung mit rauchender Schwefelsäure unterscheiden sich wesentlich von den bisher besprochenen Säureteeren dadurch, daß sie zum großen Teil aus wasserlöslichen Sulfosäuren bestehen. Durch verschiedene Salze, sowie Säuren u. dgl. werden die Sulfosäuren aus wässriger Lösung gefällt; es ist daher möglich, durch geeigneten, nicht zu großen Zusatz von Wasser die freie Schwefelsäure des Säureteers gerade so weit zu verdünnen, daß der Säureteer sich in zwei Schichten trennt; nach Ablassen der unteren Schwefelsäureschicht können die ausgeschiedenen schwarzen, zähen Sulfosäuren in Wasser gelöst werden.

Die Zusammensetzung dieser Sulfosäuren ist je nach dem Ausgangsöl sehr verschieden. Stammt der Teer von der Behandlung der

[1]) Privatmitteilung.
[2]) Petroleum **3**, 1175.

niederen, an aromatischen Kohlenwasserstoffen mehr oder weniger reichen Erdölfraktionen, so bestehen die Sulfosäuren zum großen Teil aus Derivaten dieser Kohlenwasserstoffe. Neben diesen — und zwar hauptsächlich bei der Behandlung der mittleren und höheren Erdölfraktionen — werden aber auch andere, eigenartige Sulfosäuren erhalten, die von Spiegel[1]) mit dem Namen Thumenolsulfosäuren bezeichnet und von Dieckhoff[2]) näher untersucht worden sind. Sie sind, wie auch ihre Alkalisalze, in Wasser ziemlich leicht löslich, lassen sich aber aus der Lösung durch Salze und Säuren aussalzen; die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind in Wasser unlöslich. Die Thumenolsulfosäuren wirken stark reduzierend, führen z. B. Eisenoxyd- in Eisenoxydulsalze über, absorbieren leicht Brom, reduzieren Benzoylchlorid in alkalischer Lösung unter Wärmeentwicklung zu Benzaldehyd. Aus wässriger Leimlösung wird durch Thumenolsulfosäure ein elastischer, fadenziehender, kautschukähnlicher Niederschlag gefällt. Neben Thumenolsulfosäuren werden auch entsprechende Sulfone gebildet, dunkelbraune Öle, die in Ligroin, Äther und Benzol leicht löslich sind; in Wasser sind Sulfone selbst unlöslich, lassen sich aber leicht von wässrigen Thumenolsulfosäurelösungen aufnehmen; sie werden daher beim Versetzen des Säureteers mit Wasser mitgelöst und können aus der Lösung nach Neutralisieren der Säure ausgeäthert werden; durch rauchende Schwefelsäure werden sie in Thumenolsulfosäuren übergeführt; der Säureteer ist daher um so reicher an Sulfosäuren und ärmer an Sulfonen, je stärker die zur Raffination benutzte rauchende Schwefelsäure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Temperatur bei der Reinigung war. Sehr interessant ist der Umstand, daß verschiedene Erdölfraktionen mit rauchender Schwefelsäure Thumenolsulfone und -sulfosäuren mit ganz gleichen Eigenschaften ergeben; auch sind dieselben Thumenolkörper von Dieckhoff bei der Behandlung der Destillate des Kunsterdöls aus Tran mit rauchender Schwefelsäure erhalten worden. Spiegel und Dieckhoff schreiben daher den Thumenolsulfonen aus verschiedenen Ölen dieselbe Formel $(C_{41}H_{67}O)_2SO_2$, den Thumenolsulfosäuren die Formel $C_{41}H_{52}O_2SO_3$ zu; sowohl aber diese Formel selbst, wie auch die Behauptung, daß man es hier mit einheitlichen und für verschiedene Fraktionen gleichen Produkten zu tun hat, sind sehr zweifelhaft. Eine nähere Untersuchung dieser merkwürdigen Produkte wäre jedenfalls von sehr großem Interesse.

Was die Verwertung des nach der Raffination mit rauchender Schwefelsäure abfallenden Säureteers betrifft, so ist wohl das von Berguer ausgearbeitete und von der Ges. Gebr. Nobel patentierte Verfahren[3]) an erster Stelle zu nennen: der Säureteer wird mit gleicher Menge Wasser versetzt und etwa 8 Stunden bei 150 bis 180° im Autoklaven erhitzt; es findet dabei eine Spaltung der Sulfosäuren (in erster Linie wohl der Thumenolsulfosäuren) in Kohlenwasserstoffe und freie

[1]) D. R. P. 56401; Chem.-Ztg. 1891, 772.
[2]) Dinglers Journ. 287, 41.
[3]) Russ. Priv. 10416.

Schwefelsäure statt. Nach Frasch[1]) sollen die durch Überführung in Calciumsalze gereinigten Thumenolsulfosäuren sich zum Färben von Wolle und Seide (gelb bis braun) eignen. Die Gewerkschaft Messel und Helmers[2]) wollten die Tumenolsulfone und Sulfosäuren zu pharmazeutischen Zwecken benutzen.

Natronabfälle. Die Zusammensetzung der Abfallaugen, die man bei der alkalischen Reinigung der Erdölprodukte erhält, ist bereits oben besprochen worden. Für die Verwertung dieser Abfälle kommen natürlich in erster Linie die Naphthensäuren in Betracht. Die Gewinnung dieser Säuren aus Abfallaugen kann am einfachsten mittels Schwefelsäure geschehen, wobei aber das Natron der Seifen in Form von wertlosen Natriumsulfatlösungen verloren geht. Will man diese Verluste vermeiden, so kann man die Seifen der Naphthensäuren, nach den, unabhängig voneinander, von Berguer und von mir gemachten Vorschlägen, durch indirekte Elektrolyse in freie Säuren und Ätznatron spalten. Eine direkte Elektrolyse der Abfallaugen stößt auf die Schwierigkeit, daß die an der Anode sich abscheidenden Naphthensäuren hier eine nichtleitende Schicht bilden. Man kann aber, statt der Abfalllaugen, eine Natriumsulfatlösung elektrolysieren, bis sich darin einige Prozente freier Schwefelsäure gebildet haben, dann mit dieser sauren Lösung eine entsprechende Portion Abfallauge behandeln, wobei die Naphthensäuren dieser letzteren in Freiheit gesetzt und die freie Schwefelsäure in Sulfat übergeführt wird, die Sulfatlösung nun wiederum elektrolysieren usw. Die Elektrolyse wird entweder in Diaphragmenapparaten (Berguer) oder mittels vertikaler Quecksilberkathoden (Gurwitsch[3]) ausgeführt; in letzterem Fall wird das Ätznatron der Abfallaugen in ganz reinem Zustande regeneriert.

Es ist auch möglich, Naphthenseifen mittels Kohlensäure (unter Druck) in Natriumkarbonat und Naphthensäuren zu spalten[4]); diese Spaltung ist aber nicht vollständig: es bleiben einerseits ziemlich viel Naphthenseifen (hauptsächlich die der niedrig molekularen) in der Karbonatlösung, andererseits werden nicht freie Naphthensäuren allein, sondern im Gemische mit Naphthenseifen (oder vielleicht saure Seifen?) ausgeschieden.

Die freien Naphthensäuren haben übrigens bisher nur eine beschränkte Verwendung finden können. Die bisher wichtigsten der Naphthensäuren — die Kerosinsäuren — würden sich allerdings einerseits zum Kattundruck, andrerseits zur Fabrikation von guten Schmierseifen ausgezeichnet eignen, wenn dem nicht ihr ekelhafter und äußerst festhaftender Geruch im Wege stünde; die zahlreichen Versuche, diesen Geruch zu vernichten, sind bisher erfolglos geblieben. Die Hauptmenge der Abfallaugen wird daher nicht auf freie Naphthensäuren, sondern auf Naphthenseifen verarbeitet, was sehr einfach durch Aus-

[1]) D. R. P. 87974.
[2]) D. R. P. 56401, 65850 und 76128.
[3]) D. R. P. 145749.
[4]) Otto, Petr. Rev. 1900, 284.

salzen mit Kochsalz geschieht; diese Naphthenseifen haben in Rußland eine sehr weitgehende Verwendung zur Fabrikation von billigen Seifen (als Zusatz zu tierischen und Pflanzenfetten) gefunden.

Wegen der zahlreichen anderen Vorschläge zur Verwertung der Naphthensäuren (Antiseptika, Holzimprägnation, Lacke, Kautschuksurrogate usw.) sei auf die Broschüre von Cherchefsky[1]) verwiesen.

Die Natronabfälle von der Schmierölreinigung sind so reich an emulgierten Kohlenwasserstoffen, daß man daraus direkt durch Ansäuern nicht Naphthensäuren selbst, sondern nur sog. „Seifenöle", d. h. Gemische von Säuren mit großem Überschuß von Mineralöl, gewinnt, die übrigens bisher nur eine beschränkte Verwendung gefunden haben.

5. Raffination durch auswählende Löslichkeit und „kalte Fraktionierung".

Die bisher behandelten Fabrikationsmethoden der Erdölprodukte — Destillation und Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge — haben, dank ihrer Einfachheit und relativen Billigkeit, die ganze Erdölindustrie erobert. Dies will aber noch nicht heißen, daß sie in allen Fällen als rationell angesehen werden müssen. Beiden Methoden haften vielmehr Übelstände an, die sich in vielen speziellen Fällen sehr fühlbar machen und das Ausarbeiten neuer Methoden höchst wünschenswert erscheinen lassen. Der Übelstand der Destillation liegt in der Empfindlichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe gegen hohe Temperaturen; die leichte Zersetzbarkeit der schweren Schmierölfraktionen bei den zum Abtreiben dieser Fraktionen erforderlichen Hitzegraden macht hier die Verwendung von sehr großen Wasserdampfmengen oder hohen Vakuums u. dgl. nötig, was natürlich die Arbeit kompliziert und verteuert und dennoch die Möglichkeit von Zersetzung nicht ganz ausschließt. Andererseits läßt auch die Raffination mit Schwefelsäure, die bei gewöhnlicher Benzin- und Kerosindestillaten als geradezu ideal genannt werden kann, bei der Behandlung von schwereren Fraktionen, sowie auch von verschiedenen speziellen Kerosinsorten sehr viel zu wünschen übrig. Bei der Raffination von Kerosindestillaten, die z. B. an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind, sowie bei der Fabrikation von sog. Vaselin- oder Weißölen kommt man nur unter Verbrauch von sehr großen Mengen rauchender Schwefelsäure zum Ziel, was um so mehr empfindlich ist, als dabei auch die Verluste am Öl sehr groß werden. Bei der Fabrikation von Schmierölen wird ein großer Teil der zähesten und, wie es scheint, zum Schmieren am besten geeigneten Kohlenwasserstoffe von Schwefelsäure weggelöst; auch lassen sich die bei der Schwefelsäurereinigung gebildeten Sulfosäuren nur schwer vollständig mit Natronlauge auswaschen, die zurückbleibenden Seifen verur-

[1]) Les acides du naphthe 1910.

sachen aber beim Lagern der Öle Trübungen und flockenartige Ausscheidungen usw.

Die Bestrebungen zur Vervollkommnung der Darstellungsweise der Erdölprodukte können sich daher nach zwei Richtungen erstrecken. Erstens kann versucht werden, die verschiedenen hochsiedenden Schmierölfraktionen, statt durch Destillation, durch irgendwelche andere Fraktionierungsart, ohne Zuhilfenahme von hohen Temperaturen, auszuscheiden. Zweitens wäre die Aufgabe zu lösen, konzentrierte Schwefelsäure durch andere Reinigungsmittel zu ersetzen, deren Einwirkung sich möglichst nur auf die schädlichen Bestandteile der Destillate erstrecken und deren Gebrauch gegenüber Schwefelsäure ökonomische Vorteile bieten würde. Da es sich in beiden Fällen um Scheidung und Isolierung verschiedener Körpergruppen handelt, lassen sich beide Aufgaben gemeinsam besprechen. Zwei verschiedene Methoden sind bisher auf diesem Gebiete versucht worden: 1. auswählende Löslichkeit oder fraktionierte Fällung und 2. Behandlung mit Bleicherde, Kohle u. dgl. porösen, leicht adsorbierenden Körpern. Da beide Methoden sowohl theoretisch, wie praktisch vom hohen Interesse sind, will ich sie etwas eingehender besprechen.

Die Methode der kalten Fraktionierung gründet sich auf der ungleichen Löslichkeit verschiedener Erdölbestandteile in verschiedenen Lösungsmitteln und läßt sich auf zweierlei Weise durchführen: 1. das zu fraktionierende Gemisch wird mit solchem Mittel behandelt, welches vorwiegend nur seine gewissen Bestandteile in sich aufnimmt, die übrigen aber ganz oder zum größten Teil ungelöst läßt; oder aber 2. wird das ganze Gemisch in einer Flüssigkeit gelöst und dann durch eine zweite partiell gefällt. In beiden Fällen findet die Bildung von zwei Schichten statt, und die Verteilung verschiedener Stoffe zwischen den beiden Phasen geschieht nach dem bekannten Löslichkeitsverteilungsgesetz:

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{konst.},$$

wo c_1 die Volumkonzentration des Stoffes in der ersten, c_2 in der zweiten Phase bedeutet, vorausgesetzt, daß das Molekulargewicht des Stoffes in beiden Phasen dasselbe ist (für die uns hier interessierenden Fälle wird wohl diese Voraussetzung im allgemeinen zutreffen). Auf Grund dieses Gesetzes ist es leicht, die Formeln für die Extraktion eines Stoffes aus einer Lösung durch ein zweites Lösungsmittel aufzustellen. Ist der Prozentgehalt der Lösung p, das Volum des Extraktionsmittels (auf das Volum der Lösung bezogen) m und c die Verteilungskonstante zwischen dem Extraktionsmittel und dem ersten Lösungsmittel, so beträgt die extrahierte Menge:

$$e_1 = \frac{p\,m\,c}{1 + m\,c}.$$

Verfährt man aber so, daß man nicht die ganze Menge m des Extraktionsmittels auf einmal verwendet, sondern sie in n gleiche Por-

tionen teilt und die zu extrahierende Lösung systematisch mit je einer Portion behandelt, so läßt sich die Menge

$$e_2 = p\left[1-\left(\frac{n}{n+c\,m}\right)^n\right]$$

extrahieren. Es läßt sich zeigen, daß e_2 stets größer als e ist, und zwar um so mehr, je größer n, d. h. je öfter man die Extraktion wiederholt. Behandelt man z. B. eine $p^0/_0$ige Lösung eines Stoffes mit gleichem Volumen eines Extraktionsmittels, einerseits mit der ganzen Menge auf einmal, andererseits in 5 gleichen Portionen, und ist $c = 5$, so ist die in der behandelten Lösung noch zurückbleibende Menge des Stoffes, im ersten Falle gleich $^1/_6 p$, im zweiten dagegen nur $^1/_{32} p$, also ist die Extraktion im zweiten Falle mehr als um das Fünffache vollständiger.

Es wird sich daher stets, wo dies nur praktisch durchführbar ist, empfehlen, die Extraktion methodisch, mit möglichst kleinen Portionen der extrahierenden Flüssigkeit, eventuell auch in kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparaten, auszuführen. Da man in der Erdölindustrie stets mit Gemischen und Lösungen sehr vieler Stoffe, deren Löslichkeitsverhältnisse verschieden sind, zu tun hat, so wird durch solche methodische Arbeitsweise, neben einer größeren Vollständigkeit der Extraktion, gleichzeitig auch eine Fraktionierung erreicht.

Bevor ich zur Besprechung einzelner Verfahren übergehe, ist noch eine allgemeine Bemerkung zu machen. Die Lösungsmittel, die zur Behandlung von Mineralölen sich eignen, sind im allgemeinen ihrerseits bis zum gewissen Grade in Ölen löslich, wie denn überhaupt die Löslichkeit zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten füreinander stets gegenseitig, wenn auch quantitativ verschieden ist. Beide Phasen, die bei dieser Arbeitsweise entstehen, enthalten somit das zur Extraktion benutzte Lösungsmittel, und dieses letztere muß aus beiden Phasen regeneriert werden.

Gewöhnlich kann dieses nur durch Destillation geschehen, wobei die letzten Reste des Lösungsmittels im behandelten, resp. dem extrahierten Teil des Mineralöls sehr hartnäckig zurückhaften und meist nur mit Hilfe von Dampf- oder Luftstrom ausgetrieben werden können. Von diesem Standpunkte aus muß bei der Wahl eines praktisch geeigneten Lösungsmittels solchen mit möglichst niedrigem Siedepunkt der Vorzug gegeben werden.

Das älteste Verfahren der kalten Fraktionierung der Mineralöle ist dasjenige von Aisinmann[1]).

Aisinmann bediente sich zur partiellen Lösung von Erdölprodukten des Äthylalkohols; da die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol (wie übrigens auch in vielen anderen Lösungsmitteln) mit steigendem Molekulargewicht stark abnimmt, so lassen sich damit die leichteren Bestandteile der Erdöle von den schwereren scheiden. Durch Behandlung eines russischen Masuts (spez. Gewicht 0,913) mit

[1]) Dinglers Journ. **297**, 44.

10fachem Volumen 96grädigen Alkohols ließen sich 35% in Lösung überführen; nach Reinigung mit 6% SO_4H_2 wurde daraus ein Öl gewonnen, dessen Eigenschaften im Vergleich zum ursprünglichen Masut und zu dem ungelöst gebliebenen Rest aus folgender Tabelle zu ersehen sind:

	Spez. Gew.	$E_{20°}$	$E_{50°}$	Flammpkt.	Coldtest
Masut	0,913	47,8	7,67	174°	bei 15° C 9 mm
Extrahiertes Öl. .	0,905	12,18	2,7	168°	bei 15° C ∞
Ungelöster Teil . .	0,930	115,5	14,6	196°	bei 2° C 2 mm

Man sieht somit, daß durch Behandlung mit Alkohol eine Fraktionierung des Masuts in zwei Teile stattgefunden hat, von denen der eine, lösliche, viel leichter, dünnflüssiger und kältebeständiger, der andere, unlösliche, umgekehrt schwerer und dicker als das ursprüngliche Masut war. So sehr interessant diese Resultate auch sind, vom praktischen Standpunkte aus können sie nicht vielverheißend genannt werden; denn erstens ist die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol schon in den mittleren Fraktionen sehr gering, weshalb auch ein so großer Überschuß an Alkohol genommen werden mußte. Zweitens erweist sich die Fraktionierung, trotz der großen Unterschiede der Bruttozahlen, beim näheren Zusehen als recht mangelhaft. Denn das extrahierte Öl, das das spezifische Gewicht eines Maschinenöles, die Viskosität eines Spindelöles und den Flammpunkt eines Solaröles hat, muß sehr inhomogen sein und alle möglichen Fraktionen in sich einschließen. Auch vom ökonomischen Standpunkte aus sind die Versuche Aisinmanns nicht ermutigend, da er, um die mitgeteilten Resultate zu erzielen, sehr große Mengen Alkohol anwenden mußte.

Des Alkohols haben sich auch L. Singer und Pauli[1]) bedient, um das Rohparaffin, durch Innehaltung bestimmter Kristallisationstemperaturen, in Fraktionen mit verschiedenen Schmelzpunkten zu zerlegen; um an Alkohol zu sparen, ist es dabei vorteilhaft, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

Die Versuche Aisinmanns sind später von Charitschkow[2]) weiter geführt worden, wobei aber die Arbeitsweise bedeutend geändert wurde. Charitschkow löst nämlich das Rohprodukt in Amylalkohol auf und fällt es fraktionsweise mit Äthylalkohol. Aus einem Masut von Grosny mit spez. Gewicht 0,925 erhielt er auf diese Weise eine Reihe Fraktionen, angefangen mit spez. Gewicht 0,930 und bis zum spez. Gewicht 0,908; leider sind diese Fraktionen auf ihren Homogenitätsgrad nicht geprüft worden. Ebenso fehlt jeglicher Beweis für die chemische Individualität der auf dieselbe Weise ausgeschiedenen und von Charitschkow für reine Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{36}$ bis $C_{35}H_{68}$ erklärten Verbindungen.

---

[1]) D. R. P. 140546.

[2]) Die Naphthafraktionierung auf kaltem Wege (russisch) 1903; auch Chem. Rev. 1903, 251 und 281.

Die Versuche Aisinmanns und Charitschkows scheinen die einzigen zu sein, die die eigentliche Fraktionierung der Mineralöle, d. h. eine Scheidung von verwandten Kohlenwasserstoffen in engere Gruppen zum Zweck hatten. Die anderen Arbeiten auf diesem Gebiete befassen sich mit eigentlicher Raffination, d. h. Trennung der wertvollen Kohlenwasserstoffe von schädlichen Bestandteilen. Solche Bestrebungen haben natürlich viel mehr Aussicht auf Erfolg als die ersteren, da die Scheidung ungleichartiger Körper meist leichter als die der gleichartigen durchgeführt werden kann. Die Zahl der hierher gehörenden Verfahren ist ziemlich groß. Ich will mit dem originellsten und aussichtsreichsten beginnen, demjenigen von Edeleanu[1]). Dieses Verfahren macht Gebrauch von flüssiger Schwefligsäure als Lösungsmittel für aromatische und kohlenstoffreiche ungesättigte Kohlenwasserstoffe, während Naphthene und Paraffinkohlenwasserstoffe darin nur schwer löslich sind. Die Löslichkeit von flüssiger Schwefligsäure und Erdölkohlenwasserstoffen ist gegenseitig, d. h. ist Schwefligsäure im Erdöl und Erdöldestillaten in gewissem Grade löslich. Man muß daher soviel Schwefligsäure nehmen, daß sich zwei Schichten bilden: unten eine Lösung von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in flüssiger Schwefligsäure, oben eine Lösung der letzteren in Naphthenen und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Indem man die Schichten voneinander trennt und aus beiden die schweflige Säure abtreibt, lassen sich die beiden Gruppen Kohlenwasserstoffe jede für sich erhalten. Auf diese Weise war es z. B. möglich, ein schlecht brennendes rumänisches Kerosindestillat vom spez. Gewicht 0,820 durch Behandlung mit $^3/_4$ Gewichtsteilen und zweimaliges Nachwaschen mit je $^1/_4$ Gewichtsteil Schwefligsäure einerseits in ein sehr gut brennendes, aus Naphthenen und Grenzkohlenwasserstoffen bestehendes Brennöl vom spez. Gewicht 0,802 bis 0,803, andererseits in ein Gemisch von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen vom spez. Gewicht 0,860 bis 0,880 zu zerlegen. Der große Vorteil des Verfahrens von Edeleanu gegenüber anderen, auf partieller Lösung beruhenden und bald zu besprechenden Prozessen liegt einerseits in der äußersten, von anderen Lösungsmitteln bei weitem nicht zu erreichenden Billigkeit der Schwefligsäure, andererseits in der Leichtigkeit, mit der beide zerlegte Fraktionen des ursprünglichen Öles sich vollständig vom Lösungsmittel befreien lassen; demgegenüber scheint die Komplikation, die die Verwendung eines verflüssigten Gases mit sich bringt und die in der Notwendigkeit des Arbeitens bei niedrigen Temperaturen und der Wiederverflüssigung der abgetriebenen Schwefligsäure liegt, nicht wesentlich zu sein.

Während das Verfahren von Edeleanu in erster Linie zur Ausscheidung von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Kerosindestillaten bestimmt und ausprobiert worden ist, haben die meisten anderen in dieses Kapitel gehörenden Prozesse die Ausschei-

[1]) D. R. P. 216459; Rev. pétr. 1909, 481.

dung von Harz- und Asphaltstoffen aus Schmieröldestillaten oder Rückständen zum Ziel.

Es lassen sich zweierlei Methoden unterscheiden. Entweder werden die Harz- und Asphaltstoffe aus dem Rohprodukt durch Zusatz eines geeigneten Mittels gefällt, während das Schmieröl in dem zugesetzten Mittel gelöst bleibt. Oder aber sind es die Asphaltstoffe, die sich durch das Lösungsmittel extrahieren lassen, während das Schmieröl sich darin nicht oder nur wenig löst.

Eines der ersten Verfahren zur Ausscheidung von Asphaltstoffen aus Schmierölen — speziell aus schweren Rückständen des Hannoverschen Rohöls — war dasjenige von Daeschner[1]), der sich zu diesem Zwecke des Amylalkohols (Fuselöl) bediente; dabei gehen die Schmierölkohlenwasserstoffe in Lösung, während Asphaltstoffe ungelöst zurückbleiben. Das Verfahren von Daeschner, das seinerzeit große Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat, scheint hauptsächlich am hohen Preise des Amylalkohols gescheitert zu sein; weitere Übelstände des Verfahrens liegen darin, daß die höheren Schmierölfraktionen in Amylalkohol verhältnismäßig schwer löslich sind, so daß ein Teil der wertvollsten Öle leicht mit Asphalt im Rückstande zurückbleiben kann und eine vollständige Ausfällung von Asphaltstoffen daher sehr große Mengen Amylalkohol benötigt. Eine Vervollkommnung des Verfahrens in letzterer Beziehung bedeuten zwei Vorschläge Diamands. Nach dem einen[2]) soll, statt Amylalkohol allein, ein Gemisch von Fuselöl mit Benzin zur Verwendung gelangen. Nach dem zweiten[3]) wird die zur vollständigen Ausscheidung von Asphalt nötige Menge Alkohol durch gleichzeitiges Zentrifugieren bedeutend heruntergesetzt; so z. B. sollen zur Ausscheidung von 18% Asphalt beim gleichzeitigen Zentrifugieren schon 85% Fuselöl (auf Öl bezogen) genügen, während dazu sonst, ohne Zentrifugieren, etwa 300% erforderlich waren. Die Wirkung des Zentrifugierens besteht wahrscheinlich darin, daß Asphaltmoleküle schon bei verhältnismäßig geringem Zusatz von Amylalkohol zu größeren Komplexen zusammentreten, die zwar noch zu klein sind, um von sich selbst aus eine Fällung zu bilden, wohl aber durch die Zentrifugalkraft nach der Peripherie zusammengeballt werden können.

Von anderen Reagenzien, die man zur einfachen Fällung (ohne chemische Veränderung) von Asphaltstoffen aus Mineralölen vorgeschlagen hat, sind noch Benzin und Alkoholester zu nennen. In Benzin sind, wie Holde[4]) gezeigt hat, die Asphaltstoffe um so weniger löslich, je niedriger es siedet; ein leichtes und niedrig siedendes Benzin kann daher zur Ausscheidung von Asphaltstoffen aus sehr schweren Mineralölen benutzt werden. Ein praktischer Nachteil des Verfahrens von Holde liegt in großen zur Ausscheidung von Asphalt nötigen Mengen Benzin (ca. das 6fache vom Öl). Noch vollständiger als mit Benzin

[1]) D. R. P. 124980.
[2]) D. R. P. 173616.
[3]) D. R. P. 170468.
[4]) D. R. P. 185690.

sollen sich nach einem Patent von Koettnitz[1]) die Asphaltstoffe mit Alkoholestern, in erster Linie mit Äthylazetat, ausfällen lassen; auch sollen die Ester nur Asphaltstoffe und nicht, wie Amylalkohol, auch die höheren Schmierölfraktionen aus der Lösung in Mineralölen ausscheiden. Weitere Vorteile des Äthylazetats ergeben sich aus seiner Homogenität, seinem niedrigen Siedepunkt (77°), sowie verhältnismäßig kleiner, zur Ausscheidung von Asphalt erforderlichen Menge (1 bis 2 Gewichtsteile vom Öl).

Wird in dem Verfahren von Daeschner, Diamand, Holde und Koettnitz von solchen Lösungsmitteln Gebrauch gemacht, die das Schmieröl in sich aufnehmen und die Asphaltstoffe ungelöst zurücklassen, so kann man auch umgekehrt nach solchen Mitteln suchen, die aus dem Rohschmieröl Asphaltstoffe, resp. andere schädliche Bestandteile nicht fällen, sondern herauslösen würden. Hierher gehört z. B. das von Landsberg[2]) zur Reinigung von Mineralöl patentierte Azeton. Allerdings gab Landsberg selbst an, daß man mittels Azetons Schmieröle in Lösung bringen und Asphaltstoffe niederschlagen könne. Spätere eingehende Untersuchungen von Charitschkow[3]), Predit und Jagubow[4]) und Schwarz und Schlüter[5]) haben aber gezeigt, daß Schmieröldestillate in Azeton verhältnismäßig schwer löslich sind und daß sie dabei dem Azeton vorzugsweise ihre schwereren und ungesättigteren Bestandteile abgeben. Sehr instruktiv in dieser Beziehung ist die folgende kleine Tabelle von Predit und Jagubow (die Öle sind mit gleichem Gewicht Azeton behandelt worden).

					Jodzahl		
Spez. Gewicht des Destillats	Fmp. des Destillats nach M.-P.	Löslich in Azeton	Spez. Gewicht des ungelösten	Fmp. des ungelösten M.-P.	Destillat	Ungelöste	Extrakt
0,888	145°	21,73%	0,8827	153°	4,3	3,1	7,3
0,9036	185°	13,88 „	0,8981	185°	6,0	4,0	9,9
0,9084	195°	11,48 „	0,9034	199°	7,3	5,9	15,6
0,9144	195°	10,29 „	0,9083	215°	15,4	13,3	27,3
Masut 0,906	135°	19,0 „	0,9024	147°	6,9	5,6	11,8

Die ungelöst gebliebenen Anteile wiesen auch größere Viskosität auf. Ähnliche Resultate erhielten auch Schwarz und Schlüter, die die Behandlung mit Azeton zur Veredelung von Schmierölen, speziell von Automobilölen, vorschlagen; es hat sich nämlich erwiesen, daß es vorzugsweise die schwereren und ungesättigten Bestandteile solcher Öle sind, die in Automobilmotoren unvollständig verbrennen und den auspuffenden Gasen den bekannten unangenehmen, beizenden Geruch er-

[1]) D. R. P. 191839.
[2]) D. R. P. 166452.
[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1906**, Nr. 4.
[4]) Ibid. Nr. 7.
[5]) Chem.-Ztg. **1911**, 413.

teilen; die mit Azeton behandelten Öle entwickelten dagegen beim Auspuff fast gar keinen Geruch und gaben grauweißen Dampf, während der Dampf des ursprünglichen, obwohl mit Schwefelsäure gereinigten Öles schmutziggrau war. Der Einfluß der Behandlung mit Azeton auf die Eigenschaften von Schmierölen sind aus folgender Tabelle von Schwarz und Schlüter zu ersehen (wobei ein deutsches Automobilöl zur Behandlung gelangte):

	Gew. %	Spez. Gew.	E_{20}	E_{50}	Fmp. nach Br.	Brennpunkt	Nach 50std. Erhitzen bei 150° unlösl. i. Leichtbenzin
Ursprüngliches Öl		0,9159	37,7	5,9	208°	252°	0,31 %
Öl nach 3mal. Behandlung mit Azeton (gleiche Vol.)	66	0,8959	43,6	6,9	215°	257°	0,04 „
1. Extrakt . . .	14	0,9657	48,4	6,3	198°	241°	1,45 „
2. Extrakt . . .	12	0,9552	43,6	5,7	191°	237°	
3. Extrakt . . .	8	0,9471	40,1	5,5	196°	246°	

Eine Mittelstellung zwischen allen diesen, ohne chemische Veränderung verlaufenden Prozessen und der mit tiefen chemischen Eingriffen verbundenen Schwefelsäureraffination scheint das von Daeschner[1]) vorgeschlagene Verfahren einzunehmen, nach dem asphaltreiche Ölrückstände mit alkoholischer Natronlauge (3 Vol. 70%iger Alkohol + 1 Vol. Natronlauge 38° Bé) behandelt werden sollen; die Behandlung geschieht bei ca. 70°, wobei Asphaltstoffe, dank, wie es scheint, ihrem ganz schwach sauren Charakter, von der Lauge aufgenommen werden und damit eine dunkle, klebrige Flüssigkeit bilden, aus der nach Abtreiben von Alkohol teerartige Stoffe sich niederschlagen. Ähnliche Erscheinungen sind übrigens schon früher von Markownikow bei der Behandlung des Masuts mit alkoholischer Kalilauge beobachtet worden. Möglich, daß hier auch verschiedene Polymerisationsprozesse mit im Spiele sind.

Schließlich seien noch einige Verfahren erwähnt, die die Ausscheidung von festem Paraffin aus Rohöl, Rückständen u. dgl. mittels verschiedener Lösungsmittel bezwecken; die Mineralöle und ein Teil von Asphaltstoffen sollen dabei in Lösung gehen, die festen Paraffine gefällt werden. Als solche Lösungsmittel sind Eisessig[2]), Tetrachlorkohlenstoff[3]), Alkoholester[4]) usw. vorgeschlagen worden.

6. Raffination durch Adsorption.

Die seit Jahrzehnten bekannte entfärbende Fähigkeit von Knochenkohle, Floridaerde u. dgl. feinporösen Stoffen gewinnt eine stets wach-

[1]) D. R. P. 121690.
[2]) Tanne und Oberländer, D. R. P. 217187, 226136, 227334.
[3]) Tanne und Oberländer, D. R. P. 236050, 236051, 238489.
[4]) Landsberg und Wolter, D. R. P. 241528.

sende Anwendung in der Erdölindustrie, und sind solche Stoffe bei der Herstellung mancher Erdölprodukte (Paraffin, Vaselin, Vaselinöle usw.) zu unentbehrlichen Hilfsmitteln geworden. Der physikalisch-chemische Prozeß der sog. „Adsorption", der der Einwirkung von feinporösen Stoffen zugrunde liegt, ist, besonders in den letzten Jahren, von vielen Forschern sehr eingehend studiert worden, und es würde uns zu weit führen, wollte ich hier auch nur die wichtigsten diesbezüglichen Arbeiten allgemeinen Charakters einzeln besprechen. Ich will daher den Leser, der sich mit der Adsorptionslehre vertraut machen möchte, auf die zusammenfassenden Darlegungen von H. Freundlich „Kapillarchemie" und Wo. Ostwald „Grundriß der Kolloidchemie" verweisen und werde, die Grundlagen der Theorie ganz flüchtig streifend, nur bei solchen Fragen, die in das spezielle Gebiet der Erdölchemie gehören, mich länger aufhalten.

Unter der Adsorption versteht man gewöhnlich die Erscheinung, daß ein fester Körper, in eine Lösung hineingebracht, dieser einen Teil der gelösten Substanz entzieht. Der intime Mechanismus dieser Erscheinung ist Gegenstand mehrerer Hypothesen geworden, ohne daß man von einer vollständigen Aufklärung des Vorganges sprechen könnte. Am besten durchgearbeitet ist die Hypothese von Freundlich, der in der soeben als Adsorption definierten Erscheinung einen Spezialfall der viel allgemeineren sieht, die er eben als Adsorption bezeichnet und die darin besteht, daß die freie Oberflächenschicht einer Lösung eine andere Konzentration als die ganze übrige Masse der Lösung besitzt. Die Konzentrationsänderung geschieht immer im Sinne einer möglichst großen Abnahme der Oberflächenspannung; wird diese beim Lösungsmittel durch Zusatz resp. durch Erhöhung der Konzentration der gelösten Substanz erniedrigt, so sucht die letztere sich in der Oberflächenschicht anzureichern, wobei dieses nur durch den entgegengesetzten Prozeß der Rückdiffusion in die Lösung begrenzt wird („positive Adsorption"); und umgekehrt: wird die Oberflächenspannung des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz erhöht, so tritt eine Verarmung der Oberflächenschicht an dieser Substanz ein („negative Adsorption"). Unter Oberfläche ist aber hier nicht nur die gewöhnlich als solche gemeinte, an die Atmosphäre grenzende Flüssigkeitsfläche, sondern jede Trennungsfläche zwischen der Lösung und einer anderen — sei es fester, flüssiger oder gasförmiger — Phase zu verstehen. Bringen wir nun einen festen Körper in eine Lösung hinein, so schaffen wir ihr damit eine neue Oberfläche; und läßt sich die Oberflächenspannung der Lösung an der Berührungsfläche mit dem hineingebrachten Körper durch die gelöste Substanz so beeinflussen, daß sie mit deren Konzentrationszunahme kleiner wird, so tritt an der Berührungsfläche eine Anreicherung der gelösten Substanz ein. Bei der Trennung der Lösung vom festen Körper bleibt diese, an der gelösten Substanz reicher gewordene Schicht am festen Körper haften — mit anderen Worten hat der feste Körper einen Teil der gelösten Substanz in sich „adsorbiert" und erweist sich die zurückbleibende Lösung ärmer, als

es die ursprüngliche gewesen. Dies ist nach Freundlich der primäre Verlauf des Adsorptionsprozesses, der somit nichts „Chemisches" an sich hat. Auf die in vielen Fällen zweifellos nachfolgenden, sehr wichtigen sekundären Vorgänge werde ich bald weiter zu sprechen kommen.

Es ist nun klar, daß die Adsorption einerseits um so stärker sein muß, je größer die Berührungsfläche zwischen der Lösung und dem festen Körper ist. Andererseits aber ist sie auch von dem spezifischen Einflusse des fremden Körpers auf die Veränderungen der Oberflächenspannung der Lösung abhängig. Im allgemeinen wird man daher eine bedeutende Adsorptionskraft nur an sehr fein zerteilten oder sehr fein porösen Körpern, deren Oberfläche also sehr groß ist, antreffen; aber es kann sich auch ein solcher Körper als wenig wirksam erweisen, falls er die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Lösung nur wenig beeinflußt. Wenn man daher auch gefunden hat, daß ein Stoff in einigen Fällen eine starke adsorbierende Kraft äußert, so kann man noch nicht sicher sein, daß er auch in anderen Fällen ebenso aktiv sein wird; und es empfiehlt sich, für jeden neuen Fall verschiedene Adsorptionsstoffe zu probieren.

Die Tatsachen, daß es poröse Stoffe gibt, die trotz ihrer großen Oberfläche schwach adsorbieren, sowie daß ein und derselbe poröse Stoff auf verschiedene Substanzen verschieden stark adsorbierend wirkt, können somit nicht, wie einige Autoren[1]) glaubten, als Stützen für eine chemische Theorie der Adsorption gelten. Sie beweisen nur, daß die Adsorption sowohl zu der chemischen Zusammensetzung des Adsorbens, wie auch der zu bearbeitenden Lösungen in gewisser Beziehung steht; daraus zu schließen, daß man es hier mit einem chemischen Vorgang zu tun hat, ist ebenso unberechtigt, wie etwa aus der Tatsache, daß nur gewisse Metalle und Metallegierungen magnetisch sind, die chemische Natur des Magnetismus folgern zu wollen.

Ein größeres Gewicht zugunsten der chemischen Natur des Adsorptionsprozesses könnte man geneigt sein, der folgenden Erscheinung beizumessen. Wenn man ein benzinlösliches Erdölprodukt mit einem Entfärbungspulver behandelt hat und dann das Pulver mit Benzin extrahiert, so findet man, daß die Farbe des aus dem Extrakt wiedergewonnenen Öles immer noch heller, als die des ursprünglichen und die Menge des Extraktes bedeutend kleiner als die Menge des vom Pulver aufgenommenen Öles ist. Ein Teil der Ölsubstanz wird somit vom Pulver so fest zurückgehalten, daß es sich durch Benzin nicht extrahieren läßt, und man könnte an eine Art chemischer Bindung zwischen dem Pulver und der adsorbierten Substanz denken. Beim näheren Zusehen kann aber auch dieses Argument nicht aufrecht erhalten werden. Denn die nach einer erschöpfenden Benzinextraktion noch im Pulver zurückbleibenden Stoffe lassen sich durch andere Lösungsmittel, wie Äther, Benzol usw., extrahieren und erweisen sich von den Bestandteilen des Adsorbens frei; und selbst in demjenigen Falle, wo eine chemische

[1]) Z. B. Löb, Chem. Rev. 1908, 80.

Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem adsorbierten Stoffe noch am ehesten zu erwarten wäre, nämlich bei der Adsorption von organischen Säuren (Naphthensäuren, sowie Stearinsäure) durch Hydrosilikate[1]), ist, wie ein direkter Versuch mir zeigte, keine Spur von Seifenbildung zu konstatieren.

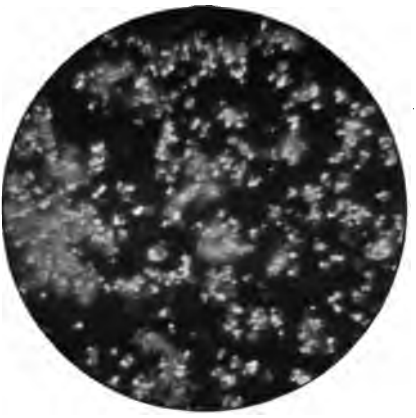
Wenn es somit als sicher betrachtet werden kann, daß zwischen dem Adsorbens und den adsorbierten Stoffen keine chemische Wechselwirkung stattfindet, so ist dadurch die Möglichkeit von sekundären chemischen Prozessen in den adsorbierten Stoffen selbst durchaus noch nicht ausgeschlossen. Im allgemeinen ist dies allerdings nicht der Fall, und die Adsorption von Paraffin, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Schmierölkohlenwasserstoffen u. dgl. ist ein reversibler Prozeß; d. h. wenn man z. B. Benzinlösungen dieser Stoffe mit einem adsorbierenden Pulver behandelt hat, so kann man sie aus dem Pulver wiederum quantitativ im unveränderten Zustande mit Benzin extrahieren. Anders aber verhalten sich gewisse andere Bestandteile der Erdöle, vor allem die Harz- und Asphaltstoffe; ihre Adsorption ist, wie wir soeben gesehen haben, irreversibel, und man muß annehmen, daß sie bei der Adsorption gewissen sekundären Veränderungen unterliegen. Es ist möglich, daß wir es hier mit einem Übergang von Sol- in Gelzustand zu tun haben, wie er bei den kolloiden Stoffen bei starkem Konzentrieren ihrer Lösungen häufig stattfindet. Daß aber die Adsorption sekundär auch von rein chemischen Prozessen, nämlich von einer Polymerisation der ungesättigten Verbindungen begleitet werden kann, habe ich durch direkte Versuche nachgewiesen[2]). Das Amylen z. B. läßt sich durch Einwirkung von Hydrosilikaten oder Blutkohle zu Diamylen und anderen, näher bisher nicht untersuchten Verbindungen polymerisieren; ähnlich verhält sich auch Hexylen; daß auch bei den ungesättigten Verbindungen der Erdöle ähnliche Polymerisationsvorgänge in Begleitung von Adsorption auftreten, folgt daraus, daß ein mit Floridin behandeltes Öl nach Vereinigung mit allen aus dem Pulver mittels Benzol, Äther u. dgl. wiedergewonnenen Extrakten eine dunklere Farbe, als das ursprüngliche Öl aufwies. Auf solchen sekundären Polymerisationsprozessen mag vielleicht die für die Entfärbung manchmal ungünstige Wirkung einer zu lange dauernden Behandlung mit Entfärbungspulver (besonders bei höheren Temperaturen) beruhen.

Sehr merkwürdig verhalten sich gegen die Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln die vom Floridin adsorbierten Naphthensäuren. Von einer eventuellen Seifenbildung mit den basischen Bestandteilen des Floridins ist, wie gesagt, auch keine Spur zu entdecken; andererseits ist hier die bei den Asphaltstoffen erwähnte Möglichkeit eines Überganges aus Sol- in Gelzustand ausgeschlossen. Nichts-

[1]) Es sei betont, daß hier nur von Adsorption in Erdölprodukten die Rede ist; in wässrigen Lösungen können wohl Adsorption und chemische Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbierten Hand in Hand gehen.

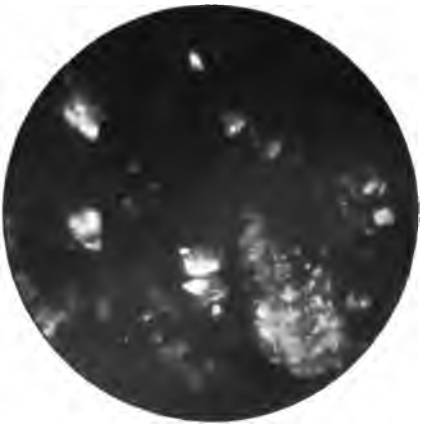
[2]) Kolloid-Zeitschr. **11**, 17.

Floridin, grobgemahlen.
Gew. Licht. Vergr. ca. 40.



Gefälltes Kalziumkarbonat.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.

Floridin, feingemahlen.
Gew. Licht. Vergr. ca. 250.



Floridin, feingemahlen.
Gew. Licht. Vergr. ca. 250.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

destoweniger fand ich[1]) daß die Adsorption von Naphthensäuren gegen Benzin vollständig irreversibel ist; wenn Floridin in genug großem Überschuß genommen wird, läuft das Benzin beim Extrahieren des mit Naphthensäuren beladenen Floridins so gut wie neutral ab. Durch Äther oder Benzol lassen sich dagegen die adsorbierten Naphthensäuren quantitativ wiedergewinnen. Es muß vorläufig daraus nur geschlossen werden, daß zwischen der ganz lockeren Kraft der gewöhnlichen, frei reversiblen Adsorption und der festen, gar nicht reversiblen „echt chemischen" Bindung verschiedene Zwischenstufen möglich sind.

Für die Raffination von Erdölprodukten durch Adsorption kommen gegenwärtig im allgemeinen nur zwei Gruppen von feinporösen Stoffen in Betracht: 1. amorphe Kohlenarten (Knochenkohle, Blutkohle u. dgl.); 2. verschiedene Arten von Hydrosilikaten oder sog. „Fullererden" (Floridin, Frankonit usw.). Während in früheren Jahren hauptsächlich verschiedene Kohlenarten als Entfärbungsmittel verwendet wurden, nimmt in der letzten Zeit deren Verbrauch ab, derjenige von Hydrosilikaten dagegen ganz enorm zu.

Eine eingehende Untersuchung verschiedener Sorten von Floridaerde (Floridin) seitens J. Porter[2]) ergab für sie folgende Zusammensetzung:

SiO_2	von	44,0	bis	72,0%
Al_2O_3	„	5,0	„	33,0 „
Fe_2O_3	„	1,2	„	15,0 „
CaO	„	0,3	„	7,4 „
CaO	„	0,3	„	7,4 „
MgO	„	0,4	„	4,3 „
K_2O und Na_2O . . .	„	0,4	„	8,3 „
H_2O	„	4,3	„	25,0 „
P_2O_5, SO_3 usw. . . .		kleine Mengen.		

Wie Porter annimmt, haben sich Floridine durch Verwitterung und Zersetzung von Hornblenden und Augiten — und nicht, wie Tone aus Feldspaten — gebildet. Ähnliche Zusammensetzung, und wahrscheinlich auch ähnlichen Ursprung, hat auch die sog. Pfirschinger Erde (Frankonit[3]).

Das hohe Adsorptionsvermögen der Hydrosilikate hängt in erster Linie mit ihrer inneren Struktur zusammen. Die beiliegenden Photographien sind Abbildungen von 1. grobgemahlenem Floridin; 2. feingemahlenem Floridin in gewöhnlichem Lichte; 3. demselben in polarisiertem Lichte; 4. gefälltem Kalziumcarbonat in polarisiertem Lichte. Der Vergleich der Bilder 2 und 3 (beide stellen dasselbe Feld dar!) zeigt deutlich, daß auch die kleinen Körnchen der feingemahlenen Erde nicht massiv sind, sondern eine sehr feine Mikrostruktur besitzen, indem das amorphe Substrat durch winzige Kriställchen — wohl un-

[1]) Petroleum 8, Nr. 2.
[2]) Chem. Revue 1908, Nr. 10 und 11.
[3]) Hvid, Petroleum 6, 429.

verändert gebliebene Reste des ursprünglichen Minerals — durchschossen ist. Dem amorphen Teil kommt eben das Adsorptionsvermögen zu, was mit großer Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden muß, daß das rein kristallinische Kalziumcarbonat, obwohl seine einzelnen Teilchen viel kleiner als die des Floridins sind, eine — wenigstens den Erdölprodukten gegenüber — ganz minimale Adsorptionskraft besitzt; ebenso unwirksam sind den Erdölprodukten gegenüber auch andere feinkristallinische Pulver, wie Bariumsulfat usw. Es kann als sicher angenommen werden, daß die inhomogenen Floridinkörnchen von unzähligen mikroskopischen und vielleicht auch ultramikroskopischen Kanälchen durchsetzt sind, wodurch ihre adsorbierende Fläche ganz enorme Vergrößerung erfährt. Denn bei der Behandlung verschiedener Erdölprodukte, einmal mit grob-, das andere Mal mit feingemahlenem Floridin (beide in gleichen Mengen genommen), habe ich gefunden[1]), daß allerdings der Prozeß der Adsorption mit dem zweiten schneller als mit dem ersten verläuft, daß aber das Endresultat in beiden Fällen dasselbe ist; da die gesamte „äußere" Oberfläche des feinen Floridins die des groben (natürlich bei gleichen Gewichten) um sehr vieles übertrifft, so kann die Adsorptionswirkung sich bei den beiden nur dann ausgleichen, wenn das bearbeitete Öl in das Innerste der einzelnen Körnchen Zutritt findet, wenn es diese ganz intim durchdringen kann, wenn, mit anderen Worten, das Floridin durch und durch porös ist. Vielleicht kann man sogar von einer micellaren oder wabigen Struktur des Floridins (und wohl auch anderer aktiven Hydrosilikate) sprechen und in der Adsorption eine der Quellung von Kolloiden verwandte Erscheinung erblicken.

Sehr interessant, wenn kausal auch noch gar nicht aufgeklärt, sind die Veränderungen im Adsorptionsvermögen der Hydrosilikate nach ihrer Behandlung mit verschiedenen chemischen Agenzien. Die folgende Tabelle gibt einige der von Porter[2]) an verschiedenen Floridinarten erhaltenen Resultate wieder.

Floridinsorte	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	CO_2 %	H_2O %	P_2O_5 %	Grad der Entfärb.
Owl Co.	48,2	17,8	2,09	10,84	3,33	7,93	8,91	1,20	12
do. behandelt m. konzentrier HCl . .	90,88	3,40	—	0,05	—	—	5,14	—	16
Fairbank	59,4	19,9	7,14	3,29	2,90	0,04	6,75	0,06	12
„ behandelt m. konzentrierter HCl .	86,8	5,95	0,90	0,27	0,27	—	4,55	—	12
Eimer & Amend . . .	60,2	21,0	7,8	2,8	2,6	—	7,5	—	13
do. behandelt m. konzentrierter HCl.	75,3	17,2	5,04	—	2,46	—	—	—	5
do. behandelt m. 5%-iger NaOH. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	15

[1]) Zeitschr. Kolloidch. **11**, 17.
[2]) l. c.

Die Grade der Entfärbung sind hier in einer willkürlich gewählten Skala ausgedrückt, wobei die höheren Nummern einer stärkeren Färbung entsprechen. Man sieht aus diesen Zahlen, wie schwer es ist, die Entfärbungswirkung (und im allgemeinen das Adsorptionsvermögen) der Hydrosilikate mit ihrer chemischen Zusammensetzung in irgendwelchen Zusammenhang zu bringen. Aber auch wenn man sich der inneren Struktur zuwendet, bleibt es vorläufig ganz unverständlich, warum eine und dieselbe Behandlungsweise bei so nahen Produkten, wie es die verschiedenen Floridinsorten sind, ihr Adsorptionsvermögen das eine Mal erniedrigen, das andere erhöhen. Sollte man doch glauben, daß die Behandlung mit allen chemischen Agenzien, durch welche gewisse Bestandteile der Silikate sich herauslösen lassen, die Porosität und demnach auch das Adsorptionsvermögen des zurückbleibenden Teiles erhöhen müßte. Daß es nicht immer und sogar meist nicht der Fall ist, sondern die chemische Behandlung für das Adsorptionsvermögen auch nachteilig sein kann, spricht eben, wie ich glaube, wiederum für das Vorhandensein in den betreffenden Stoffen von ganz feinen und delikaten inneren Strukturen, die gegen chemische Eingriffe sehr empfindlich sind und deren Abhängigkeiten gegen verschiedene Behandlungsweisen uns kausal noch ganz unbekannt bleiben. Hierher gehören auch die Veränderungen, die verschiedene Hydrosilikate durch das Glühen erleiden. Viele Hydrosilikate erlangen ihr größtes Adsorptionsvermögen erst nach schwachem Glühen, wobei nicht nur das hygroskopische, sondern zum Teil auch das konstitutionelle Wasser ausgetrieben wird; ein zu starkes Glühen wirkt dagegen sehr nachteilig (vielleicht infolge einer Abschmelzung und Zusammensinterung, obwohl unter Mikroskop auch nach einem sehr starken Glühen keine Veränderungen im Charakter der Oberfläche zu merken sind). Andere Hydrosilikatsorten erfordern wiederum kein Glühen oder selbst kein Trocknen; ja für einige Frankonite wird sogar ein Zusatz von kleinen Mengen Wasser zu dem zu raffinierenden Öle empfohlen[1]). Schließlich sei ein Stoff erwähnt, dessen adsorbierende Kraft auch nach sehr starkem Glühen unvermindert bleibt; es ist die auch sonst sehr interessante „gewachsene" Tonerde von Wislicenus[2]), die aus Aluminiumgries und Wasser unter der katalytischen Wirkung von kleinen Mengen Aluminiumamalgam sich bildet und eine außerordentlich feinfaserige und voluminöse Substanz von sehr großer Adsorptionskraft vorstellt. Dieses Präparat gibt übrigens ein eklatantes Beispiel dafür, daß das Adsorptionsvermögen eines Stoffes vielmehr durch seine innere Struktur als durch chemische Zusammensetzung bedingt wird, denn das Entfärbungsvermögen für Erdöle der auf gewöhnliche Weise gefällten (ebenfalls amorphen) Tonerde ist sehr schwach.

Die Behandlung der Erdölprodukte mit feinporösen Stoffen kann

[1]) Über den Einfluß des Glühens auf die Entfärbungskraft verschiedener Bleicherden vgl. Graefe, Petroleum **3**, 438; Scholz, ibid. 437; Porter, l. c.

[2]) Abhandl. zur Kolloidchemie **11** (1908); Zeitschr. f. angew. Chem. **1907**, 801 und 1676.

auf zweierlei Weise geschehen. Entweder mischt man eine bestimmte Menge Pulver (in diesem Falle möglichst feingemahlen) dem Öle zu und läßt es unter fortwährendem Umrühren und evenetuellem Erwärmen eine Zeitlang einwirken; oder aber läßt man das Öl durch eine mehr oder weniger hohe Schicht grobkörnigen Pulvers langsam filtrieren. Im ersten Falle wird das ganze Quantum Öl gleichmäßig entfärbt erhalten; bei der zweiten Behandlungsweise dagegen bleibt die Entfärbung des allmählich abfließenden Filtrates nicht dieselbe, sondern nimmt stetig ab, so daß die erste Fraktion eventuell ganz farblos erhalten werden kann, die nachfolgenden aber immer stärker gefärbt erscheinen.

Es was das große Verdienst D. Days, zum erstenmal nachgewiesen zu haben, daß die Filtration der Erdöle durch feinporöse Media nicht nur ihre Entfärbung, sondern auch eine Scheidung in Fraktionen von verschiedenen spezifischen Gewichten, Siedetemperaturen, Viskosität usw. zur Folge haben kann (sog. Daysches Phänomen). Die erste Filterfraktion kann nämlich bedeutend leichter sein und niedriger sieden als die zweite, diese als die dritte usw., wie es z. B. die folgende einer Arbeit von Herr[1]) entnommene Tabelle zeigt. Das Ausgangsprodukt war hier ein Rohöl von Binagady (bei Baku) mit folgenden Eigenschaften: spez. Gewicht 0,916; Flammpunkt 46°; Viskosität E_{50} 2,35; Verharzung (mit Schwefelsäure) 38%; Formolitzahl 63,3. Die Eigenschaften der durch Filtration erhaltenen Fraktionen waren nun folgende.

Nr. der Fraktion	Spez. Gewicht	E_{50}	Flp.	Formolitzahl	Farbe
1	0,8565/14° C	1,4	47°	1,0	farblos
2	0,8568/17° C	1,4	48°		„
3	0,862/17° C	1,4	49°		gelblich
4	0,874/17° C	1,55	47°		„
5	0,884/17° C	1,55	47°		zitronengelb
6	0,885/17° C	1,55	47°		rötlich zitronengelb
7	0,891/18° C	1,55	49°		die Farbe der Filtrate geht durch alle Abtönungen von rot allmählich in die Färbung der stark fluoreszierenden Balachany-Naphtha über
8	0,892/18° C	1,60	48°		
9	0,893/18° C	1,60	48°	16,6	
10	0,896/15° C	1,60	49°		
11	0,894/18° C	1,60	49°		
12	0,897/19° C	1,60	50°		
13	0,899/18° C	1,60	50°		
14	0,900/18° C	1,60	50°		
15	0,900/18° C	1,60	50°	40,0	

Dieser charakteristische Verlauf der Filtration von Erdölprodukten und besonders der Umstand, daß es vorwiegend die leichtflüssigen, weniger viskosen Bestandteile sind, die in den ersten Filterfraktionen erscheinen, während ihnen viskosere, d. h. schwerer bewegliche Frak-

[1]) Petroleum 4, 1286.

tionen nachfolgen, machen es begreiflich, daß für die Erklärung des Prozesses noch immer ganz allgemein die bereits von Day ausgesprochene Ansicht als richtig anerkannt wird, die dahin hinausläuft, daß wir es hier mit einem ungleich schnellen Aufstieg verschiedener Bestandteile der Erdöle in den kapillaren Gängen der Filtrierschicht zu tun hätten; die leichtflüssigen sollen voraneilen, die viskosen nachbleiben — ein Analogon zum bekannten Prozeß der Scheidung verschiedener Gase durch Ausströmen aus engen Öffnungen oder aus Kapillaren.

Wenn nun diese von Day u. a. vorgehaltene Analogie schon durch Berücksichtigung der inneren Verschiedenheit des flüssigen und des Gaszustandes hinfällig wird (weshalb z. B. W. Ostwald die der Filtration ähnliche Erscheinung des Kapillaraufstieges von Lösungen im Filtrierpapierstreifen ohne weiteres als einen Adsorptionsprozess auffaßte), so habe ich[1]) es doch für nicht überflüssig erachtet, die Ansicht von Day durch direkte Versuche zu prüfen, wobei sich ihre vollständige Unhaltbarkeit ergab. Mit ihr ist z. B. die Tatsache unvereinbar, daß der Effekt der Filtration von Erdölen und ihren Derivaten auch durch den feinsten Sand ein äußerst schwacher und gegenüber dem Wirkungseffekt eines viel gröber gemahlenen Floridins nahezu verschwindend klein ist; dieses ließe sich vom Standpunkte Days nur auf die Weise deuten, daß der Filtrationsvorgang im Floridin hauptsächlich in den unzähligen mikroskopischen Kanälchen innerhalb der einzelnen Floridinkörner stattfinde, während im Sande, dessen Körner nicht porös sind, die Filtration nur durch die verhältnismäßig groben und daher viel weniger wirksamen Kanäle zwischen den Körnern möglich sei. Solche von Day u. a. wirklich vorgeschobene Erklärung kann aber nicht als stichhaltig anerkannt werden, denn auch im Floridinfilter geht die fortschreitende Bewegung des Öles so gut wie ausschließlich in den Kanälen zwischen den Körnern und nicht innerhalb der Körner vor sich; dies folgt ganz unzweideutig aus der Tatsache, daß, falls man den Filter statt des groben mit ganz fein gemahlenem Floridin füllt, die Filtration des Öles außerordentlich verlangsamt wird, resp. praktisch aufhört.

Gegen die Annahme Days spricht auch folgendes. Wäre die Fraktionierung des filtrierenden Öles eine Folge von ungleich schneller Bewegung verschiedener Ölbestandteile, so müßten den ersten, an schweren, langsam sich bewegenden Substanzen verarmten Filterfraktionen solche, die sich umgekehrt mit diesen nachhinkenden Stoffen angereichert haben, folgen. Der direkte Versuch unter richtig gewählten Bedingungen zeigte aber auch keine Spur einer solchen Anreicherung, und die scheinbar entgegengesetzten Resultate von Day u. a. können, wie wir bald sehen werden, nicht als Beweise für die Hypothese von Day gelten.

Weiter wurde der Effekt der Filtration mit demjenigen der wiederholten Behandlung durch Mischen und Rühren verglichen; sobald beide Behandlungen in bezug auf das Floridin erschöpfend waren, konnte

[1]) Petroleum 8, Nr. 2.

bei beiden Behandlungsweisen kein Unterschied konstatiert werden, d. h. nahm das Floridin sowohl beim Filtrieren, wie beim Mischen dieselben Mengen schwerer und färbender Stoffe in sich auf.

Schließlich habe ich gefunden, daß selbst die viskosesten Kohlenwasserstoffe der Zylinderöle von ungesättigten Verbindungen, Asphaltstoffen usw. gut gereinigt und in Benzin gelöst, beim Filtrieren durch das Floridin nur sehr schwach adsorbiert werden, während z. B. das unvergleichlich weniger viskose und leichter bewegliche Benzol sich bei gleicher Behandlungsweise ziemlich stark adsorbieren läßt; die Viskosität und Schwerbeweglichkeit haben somit mit der Adsorbierbarkeit und Filtrationsfähigkeit nichts zu tun.

Man kann es daher als erwiesen betrachten, daß bei der Filtration durch poröse Media keine Trennung der Bestandteile des filtrierenden Öles infolge ihrer verschiedenen Beweglichkeit stattfindet, sondern daß das Wesen der Filtration, ebenso wie der Mischung, nur in der Adsorption gewisser Stoffe durch das poröse Medium besteht. Die Spaltung des filtrierenden Öles in verschiedene Filterfraktionen von steigenden spezifischen Gewichten, Viskositäten usw. ist aber leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die adsorbierende Kraft des Pulvers im Laufe der Filtration sich allmählich erschöpft, so daß immer größere Mengen von schweren, gefärbten u. dgl. Substanzen frei durchgelassen werden.

Der Vorgang der Adsorption beim Filtrieren der Rohöle oder Destillate durch feinporöse Stoffe muß also, ebenso wie beim Mischverfahren, folgenderweise gedacht werden. Das z. B. mit Floridin zusammentretende Öl wird von diesem aufgesaugt. Die in den Naphthenen und flüssigen Grenzkohlenwasserstoffen gelösten Pigmente, Säuren, Asphalt- und Harzstoffe u. dgl. werden bei der Berührung mit Floridinmizellen von diesen höchstwahrscheinlich momentan adsorbiert. In den kapillaren Gängen und intermizellaren Räumen des Floridins bleibt dann reines, resp. sehr verarmtes „Lösungsmittel" zurück. Neue Moleküle der adsorbierbaren Stoffe diffundieren nun in diese Räume aus dem umgebenden Öl hinein, wodurch auch dieses, nicht in das Innere der Floridinkörnchen aufgesaugte Öl an betreffenden Stoffen verarmt; die hineindiffundierten Moleküle werden ihrerseits adsorbiert, wodurch der Diffusionsstrom von neuem einsetzt, usw. — bis eben die adsorbierende Kraft des Floridins erschöpft worden ist. Die Zeitspanne, die zum Erreichen dieses Grenzzustandes erforderlich ist, hängt einerseits von der Natur des Floridins, d. h. dessen innerer Struktur, sowie Korngröße, andererseits von der Natur der zu adsorbierenden Stoffe, sowie von der Temperatur ab. Die Sättigung findet natürlich um so schneller statt, je feiner das Adsorbens gemahlen ist, je kleiner die Moleküle der zu adsorbierenden Verbindungen, je weniger zähe das Öl, je höher die Temperatur usw.

Bei der Beurteilung des Filtrationsprozesses ist noch eine weitere Erscheinung zu berücksichtigen, die darin besteht, daß die der Adsorption fähigen Stoffe sich gegenseitig aus dem Floridin verdrängen können; wenn man z. B. Floridin mit reinen Schmierölkohlenwasser-

stoffen gesättigt hat und es dann etwa in eine Lösung von Asphaltstoffen hineinbringt, so lassen sich die ersteren durch die letzteren verdrängen. Bei der Filtration von Erdölen und Erdölprodukten durch poröse Stoffe ist es daher sehr wohl möglich, daß z. B. die Viskosität die in den ersten Filterfraktionen kleiner als die des Ausgangsöles ist, in den folgenden über diese hinauswächst. Die Adsorption von Schmierölkohlenwasserstoffen durch das Floridin ist nämlich bedeutend schwächer als die von Asphalt- und Harzstoffen u. dgl. Im Anfange des Filtrationsprozesses, wo die ersten Filterfraktionen die ganze Höhe des noch frischen Filtriermaterials passiert haben, wo also das Floridin dem Öl gegenüber in großem Überschusse ist, können zuerst, in unteren Schichten[1]), Asphalt- und Harzstoffe, dann, in den höheren Filterschichten, auch die schwerer adsorbierbaren Schmierölkohlenwasserstoffe zur Adsorption gelangen; in dem Maße aber, wie die Adsorptionskraft des Floridins in den unteren Schichten des Filters sich erschöpft, gelangen die Asphalt- u. dgl. Stoffe in die höheren Schichten und verdrängen hier die zuerst adsorbierten Schmierölkohlenwasserstoffe. Und so kann es kommen, daß die späteren Filterfraktionen sich mit Schmierölkohlenwasserstoffen über deren Gehalt im ursprünglichen Öle hinaus anreichern[2]). Auf ähnliche Weise muß auch die Beobachtung Days[3]) erklärt werden, wonach man bei der Filtration von dünnflüssigem pennsylvanischen Rohöl durch Fullererde zuerst benzinartige, zuletzt aber dicke, vaselinähnliche (also paraffinreiche) Fraktionen erhält.

Wir wollen uns nun die Veränderungen näher ansehen, die die Erdöle, resp. Erdölprodukte, unter der Einwirkung von adsorbierenden Stoffen, speziell Hydrosilikaten, erleiden. Als die augenfälligste tritt hierbei die Abnahme der ursprünglichen Färbung, resp. gänzliche Entfärbung des Öles hervor — eine Folge von Adsorption sowohl der eigentlichen Pigmente, wie auch der gefärbten Asphalt- und Harzstoffe. Das Adsorptionsvermögen der Hydrosilikate für diese letzteren ist verhältnismäßig sehr groß; bei der Behandlung von Ölgoudronlösungen in Benzin mit Floridin betrug z. B. die Menge der von diesem aufgenommenen Asphalt- und Harzstoffen bis ca. 10% ; der weitgrößte Teil davon läßt sich nicht durch Benzin wieder in Lösung bringen, sondern kann nur durch Äther, Benzol usw. extrahiert werden; ein ganz kleiner Teil der adsorbierten Substanz scheint übrigens auch diesen Lösungsmitteln Widerstand zu leisten. Neben den Asphalt- und Harzstoffen lassen sich auch andere ungesättigte Verbindungen von Hydrosilikaten ziemlich leicht adsorbieren, so daß nach solcher Behandlung die Jodzahl stark abnimmt, resp. ganz zu Null wird. Des weiteren werden mehr oder weniger leicht adsorbiert: aromatische Kohlenwasserstoffe,

[1]) Vorausgesetzt, daß die Filtration, wie es meist üblich ist, von unten nach oben geschieht.

[2]) Dieselbe Erklärung für die Anhäufung gewisser Erdölbestandteile in den letzten Filterfraktionen gibt auch Ubbelohde (Engler-Höfers, Erdöl, Bd. I, S. 125).

[3]) Naphtha 1901, 12; die Originalarbeit von Day liegt mir leider nicht vor.

Naphthensäuren, Stickstoff- und Schwefelverbindungen und feste Paraffine. Dagegen ist das Adsorptionsvermögen der Hydrosilikate für die eigentlichen viskosen Kohlenwasserstoffe der Schmieröle, entgegen der allgemein herrschenden Ansicht, ausserordentlich schwach. Bei der Behandlung einer 10%igen Benzinlösung von erschöpfend gereinigtem, wasserklarem Zylinderöl mit doppeltem Gewicht (auf Öl gerechnet) Floridin wurden von diesem nur 0,6% Öl adsorbiert, während die Adsorption von Paraffin — das als relativ schwer adsorbierbar gilt — aus 5%iger Benzinlösung ca. 3% (auf Floridin gerechnet) betrug. Bei der Behandlung eines gereinigten, weißen Vaselins mit 40% Floridin (auf dem Wasserbade) fand ich daher, daß der Paraffingehalt desselben von 9,35 auf 6,8% gefallen und die Viskosität von $E_{50} = 6{,}69$ auf $E_{50} = 12{,}6$ gestiegen war. Die Zunahme der Viskosität nach Behandlung mit Floridin läßt sich natürlich durch die Abnahme des Paraffingehalts erklären, da das geschmolzene Paraffin eine kleinere Viskosität als Maschinen- u. dgl. Schmieröle hat. In den meisten Fällen dagegen, wo es sich bei der Behandlung mit porösen Stoffen hauptsächlich um Ausscheidung von Asphalt- und Harzstoffe u. dgl. hochmolekularen ungesättigten und viskosen Substanzen handelt, läßt sich nach der Adsorption eine mehr oder weniger bedeutende Abnahme der Viskosität konstatieren.

Ich habe soeben die verschiedenen Erdölbestandteile aufgezählt, die eine Tendenz zum Adsorbiertwerden durch feinporöse Stoffe besitzen und bei genügendem Überschuß der letzteren wirklich alle adsorbiert werden. Reicht aber die Menge des Adsorbens zur Ausscheidung aller adsorbierbaren Verbindungen nicht aus, so findet zwischen diesen so zu sagen ein Wettkampf um das Adsorbens statt. Die komplizierten Vorgänge und die Gleichgewichtszustände, die daraus resultieren, sind noch gar nicht untersucht worden und liegen vollständig im Dunkeln, obwohl ihre Kenntnis von sehr großem Interesse wäre. Vorläufig, aus den Untersuchungen über die allgemeine Theorie der Adsorption, kann man eben nur schließen, daß die verschiedenen Bestandteile der Erdölprodukte bei ungenügender Menge des Adsorbens gegenseitig in der Adsorption beschränken müssen; es empfiehlt sich daher aus praktischen Rücksichten, solche Bestandteile, die sich auf billige Weise durch rein chemische Behandlung ausscheiden lassen (z. B. Naphthensäuren durch Alkalien, Stickstoffbasen durch verdünnte Säure usw.), vor der Behandlung mit adsorbierenden Stoffen auf diese Weise wirklich zu entfernen. Es ist daher ganz allgemein üblich, der Behandlung mit Hydrosilikaten u. dgl. die gewöhnliche Raffination mit Schwefelsäure und Natronlauge vorangehen zu lassen.

Wie wir gesehen haben, kann die Behandlung der Öle mit adsorbierenden Stoffen auf zweierlei Weise: durch Mischen oder Filtration vorgenommen werden. Nach dieser und jener Methode kann ein beliebiger Grad der Raffination erreicht werden, und die Wahl zwischen den beiden geschieht nach rein praktischen Rücksichten, in erster Linie in Abhängigkeit davon, ob man das gesamte Ausgangsprodukt

nur bis zu einem bestimmten Grade raffinieren oder es in mehrere Fraktionen von verschiedenem Raffinationsgrade scheiden will; im ersten Falle wird man meist zur Mischmethode, im zweiten zur Filtration greifen. Der große Vorzug der Mischmethode gegenüber der Filtration liegt in der viel größeren Geschwindigkeit des Prozesses; dies um so mehr, als für die Filtration nur grobkörnige poröse Stoffe, für das Mischen die feinst gemahlenen Pulver benutzt werden können, in denen die Adsorption und speziell die Adsorption von gefärbten Substanzen viel schneller als in den groben vor sich geht: im allgemeinen kann man sich mit $^1/_2$ bis 1stündigem Mischen begnügen. Die Kurve der Adsorptionsgeschwindigkeit (wenn man die Zeiten auf der Abszissenachse, die entsprechenden Adsorptionsgrade auf der Ordinatenachse aufträgt) hat nämlich einen „logarithmischen" Charakter, fällt also im Anfange steil herunter, macht aber dann — je nach den Umständen, mehr oder weniger schnell — eine Biegung und nähert sich nun, mit einer schwachen Neigung gegen die Abszissenachse, dieser asymptotisch an.

Der Vorzug der Filtration besteht dagegen in einer besseren Ausnutzung, resp. geringerem Gebrauch des Adsorbens für einen bestimmten Entfärbungsgrad, was durch folgende zwei Umstände bedingt wird.

Für die Fälle der umkehrbaren Adsorption werden die quantitativen Verhältnisse im allgemeinen ziemlich gut durch die sog. Adsorptionsisotherme von Freundlich wiedergegeben:

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^p;$$

x bedeutet hier die adsorbierte Menge, m die Menge des Adsorbens, c die Konzentration der bearbeiteten Lösung, K und p Konstanten, die von der Natur des Adsorbens, der adsorbierten Substanz und des Lösungsmittels abhängen. Aus dieser Gleichung kann leicht der Schluß gezogen werden, daß bei der Behandlung einer bestimmten Lösung mit einer bestimmten Menge Adsorbens ein um so größerer Grad der Adsorption erreicht werden kann, in je kleineren Portionen das Adsorbens zugesetzt wird (vorausgesetzt, daß man die Lösung nach jeder Behandlung vor dem Zusatze einer neuen Portion des Adsorbens vom Pulver abfiltriert). Da aber bei der Filtration das Öl sukzessive mit einer sehr großen Anzahl sehr dünner Schichten des Adsorbens in Berührung gelangt, so daß die Filtration einer äußerst weitgehend fraktionierten Mischung gleichkommt, so muß der Effekt der Filtration auf die umkehrbar adsorbierten Stoffe ein größerer sein als derjenige einer, selbst in mehrere Operationen geteilten Mischung mit der gleichen Menge des Adsorbens.

Ein zweiter Umstand, der in demselben Sinne maßgebend ist und sowohl bei den umkehrbar, wie auch nicht umkehrbar adsorbierbaren Stoffen in Betracht kommt, ist der, daß das poröse Pulver neben der eigentlichen Adsorption eine gewisse Menge Öl als solches, ohne jede weitere Veränderung, in sich aufsaugt („absorbiert"); wenn man daher eine bestimmte Menge Adsorbens portionsweise, unter Filtration nach

jeder Behandlung, zusetzt, so läßt man die nachfolgenden Portionen auf immer kleiner werdende Mengen Öl einwirken, d. h. erhöht dadurch den Wirkungseffekt der Behandlung.

Ich habe bisher nur von der Adsorption aus Lösungen, also von der Behandlung der Öle in flüssiger Form gesprochen. Die Adsorption im allgemeinen und speziell auch die von Asphalt- und Harzstoffen, färbenden Stoffen usw. aus Erdölprodukten geht aber auch bei der Behandlung von Öldämpfen mit porösen Körpern vor sich; es kann daher, wie wir schon gesehen haben, die Destillation mit der Reinigung in einen Prozeß vereinigt werden, wenn man die Destillatdämpfe durch poröse, adsorbierende Stoffe streichen läßt. Sehr wahrscheinlich ist es schließlich, daß die Adsorption auch bei den oben besprochenen katalytischen Vorgängen bei der pyrogenen Zersetzung, bei der Reduktion nach Sabatier-Senderens u. dgl. mit im Spiele ist.

Es bleibt mir nun noch einiges über die Regeneration von adsorbierenden Substanzen zu sagen. Ein Teil der adsorbierbaren Substanzen läßt sich daraus mittels Benzin extrahieren, wozu man sich gewöhnlich spezieller Extraktionsapparate, mit ununterbrochener Zirkulation von Benzin, bedient. Ein großer Teil der adsorbierten Substanzen widersteht aber, wie wir wissen, solcher Behandlung; die weitere Extraktion mit energischeren Lösungsmitteln wird, soviel mir bekannt, nirgend ausgeführt, und die Befreiung des Adsorbens von den organischen Verunreinigungen geschieht gegenwärtig ausschließlich durch Ausglühen unter freiem Zutritt von Luft. Das Adsorptionsvermögen des porösen Stoffes nimmt übrigens durch solche Behandlung mehr oder weniger stark ab, augenscheinlich infolge von Verstopfung der feinsten inneren Kanälchen durch Kohle u. dgl. Veränderungen der inneren Struktur.

Sehr interessant ist auch eine andere Behandlungsweise des mit Öl und adsorbierten Substanzen beladenen porösen Stoffen — nämlich durch Einwirkung von Wasser. Dieses verdrängt nämlich nicht nur das in den Poren des Adsorbens mechanisch eingeschlossene Öl, sondern zum Teil auch die adsorbierten Substanzen. So z. B. habe ich aus einem Floridin, durch das ein Solaröl vom spez. Gewicht 0,882, Farbe 22 mm (willkürliches Glas) und Säuregrad = 0,312% SO_3 filtriert worden war, durch Behandlung mit heißem Wasser ein Öl vom spez. Gewicht 0,899, Farbe 7,5 mm und Säuregrad = 0,640% SO_3 ausgeschieden. Bemerkenswert ist dabei, daß Naphthensäuren, die sich, wie oben erwähnt, aus dem Floridin mit Benzin so gut wie gar nicht extrahieren lassen, durch Wasser ziemlich leicht verdrängt werden. Wie Day und Gilpin[1]), sowie Gilpin und Bransky[2]) gefunden haben, kann diese Verdrängung der adsorbierten Stoffe, falls Wasser in kleinen Portionen zugesetzt wird, auch fraktionsweise vor sich gehen, so daß bei sukzessiver Zugabe von Wasser immer schwerere Öle, mit zunehmendem

[1]) Journ. industr. a. engin. Chem. **1909**, 449.
[2]) Amer. Chem. Journ. **1910**, **44**, 251.

Gehalt an ungesättigten Verbindungen, an Schwefel u. dgl. in Freiheit gesetzt werden. Es sind somit die am leichtesten adsorbierbaren Stoffe, die der Verdrängung durch Wasser am meisten widerstehen. Durch Behandlung mit Wasser läßt sich dem porösen Stoffe ein größerer Teil der adsorbierten Substanzen als mit Benzin entziehen (so werden z. B. die Naphthensäuren, die der Benzinextraktion widerstehen, durch Wasser aus dem Floridin verdrängt); es hinterbleibt aber immer noch ein bedeutender Teil des Adsorbierten im porösen Stoffe zurück. So z. B. fanden Day und Gilpin in ihren Filtrationsversuchen mit einem Erdöl vom spez. Gewicht 0,810, daß 100 g Floridin ca. 100 ccm Öl in sich zurückgehalten haben; durch fraktionsweise Behandlung mit Wasser wurden aus dem Floridin Öle mit spez. Gewichten 0,821, 0,818, 0,818, 0,821, 0,824 und 0,827, im ganzen ca. $^2/_3$ der absorbierten Menge, ausgeschieden. Bei weiterer Behandlung mit Wasser kam kein Öl mehr heraus, auch dann nicht, als unter einem Drucke von 200 t pro l Quadratzoll gepreßt wurde. Durch 3 bis 5 stündiges Erhitzen bei 165° ließen sich, zusammen mit Wasser, noch ca. 5,3% des ursprünglich absorbierten Öles abdestillieren, und mittels Äther weitere 10,7% extrahieren, so daß das Floridin nach dieser ganzen Behandlung noch ca. 15% organischer Substanz in sich zurückgehalten hat.

Dritter Abschnitt.

Produkte.

Kaum eine andere mit der Erdölindustrie verknüpfte Frage ist bisher so wenig durchgearbeitet geblieben wie die der Klassifikation und Nomenklatur der Erdölprodukte. Nicht nur in verschiedenen Ländern, sondern oft von verschiedenen Produzenten desselben Landes werden diese Produkte verschieden eingeteilt und besonders mit verschiedenen Namen belegt. Eine rationelle Klassifikation stößt hier auf um so größere Schwierigkeiten, als es an einem allgemein anerkannten einheitlichen Prinzip der Einteilung mangelt und es sich als bequem erweist, bald die physikalischen Eigenschaften, bald die Verwendungsart der Produkte ihrer Klassifikation zugrundezulegen. Auch kann man sich nicht einer und derselben physikalischen Eigenschaft als Einteilungsprinzip für alle Gruppen von Erdölprodukten bedienen, sondern ist gezwungen, für verschiedene Gruppen verschiedene Eigenschaften als besonders maßgebend zu wählen. So z. B. wird man Benzine in erster Linie nach ihren Siedegrenzen, Leuchtöle und Schmieröle nach den Flammpunkten und Zähigkeiten, Paraffine nach den Schmelzpunkten usw. charakterisieren. Als der am leichtesten zu bestimmenden und für Produkte bekannter Provenienz (aber auch nur für solche!) charakteristischen Eigenschaft, kommt auch dem spezifischen Gewichte bei der Klassifikation der Erdölprodukte eine wichtige Rolle zu.

Näher auf alle diese Fragen einzugehen, erachte ich hier nicht für angebracht, um so mehr als die Ausarbeitung einer einheitlichen Klassifikation und Nomenklatur neuerdings von der Internationalen Petroleum-Kommission in Angriff genommen worden ist, deren Beschlüsse wohl für alle betreffenden Kreise maßgebend sein werden. Der Besprechung der einzelnen wichtigsten Erdölprodukte werde ich aber folgende Einteilung zugrunde legen:

Benzine,
Leuchtöle,
Schmieröle,
Paraffin,
Vaselin.

1. Benzine.

Mit dem Sammelnamen Benzine bezeichnet man gewöhnlich diejenigen Erdölprodukte, die bei der Destillation bis etwa 150 bis 180° C sieden. Bei der Einteilung dieser Gruppe in einzelne Glieder pflegt man sich vor allem — als der bei weitem wichtigsten Eigenschaft — der Siedetemperatur oder, besser gesagt, der Siedetemperaturgrenzen zu bedienen. Die Anforderungen bezüglich dieses Punktes sind je nach der Verwendungsart des Benzins sehr verschieden.

Die niedrigst siedenden Benzine — sog. Cymogen und Rhigolen —, die zur Kälteerzeugung (z. B. zu Anästhesierungszwecken in der Chirurgie, zur Fabrikation von künstlichem Eis usw.) benutzt werden, fangen schon bei 0°, resp. bei Zimmertemperatur zu sieden an.

Möglichst niedrig siedende Benzine werden auch zur Erzeugung von sog. „Gasolingas" („Aerogengas" u. dgl.) benutzt, das aus einem Gemisch von Benzindämpfen mit Luft besteht und als Ersatz von Leuchtgas dient. Hier ist es wesentlich, daß das Benzin bei der Karburierung der Luft bei Zimmertemperatur vollständig verdampfe und seine Dämpfe sich aus dem Luftgemisch auch bei einiger Temperaturerniedrigung nicht wieder ausscheiden. Nach Redwood[1]) können 100 Volumina Luft folgende Mengen eines leichten amerikanischen Benzins, sog. „Gasolins"[2]) (spez. Gewicht 0,65, Siedetemperatur ca. 30° hauptsächlich aus Pentan bestehend) in sich aufnehmen:

bei	0°	10°	20°	
	10,7	17,5	27,0	Volumina.

Da zum guten Brennen in Glühstrumpflampen bereits ein Gehalt von etwa 3 Vol.-Proz. Kohlenwasserstoffdämpfe in der Luft ausreicht, so kann das mit dem genannten leichten Benzin hergestellte Gas einer ziemlich starken Abkühlung ausgesetzt werden, ohne daß sich Benzindämpfe aus ihm ausscheiden.

Für chemische Wäschereien, Gummifabriken (wo man es zum Auflösen von Kautschuk benutzt) u. dgl. wird gewöhnlich ein nicht über 100° siedendes Benzin gewünscht (damit es sich möglichst leicht abtreiben lasse), wobei aber gleichzeitig — wegen der Feuergefahr — stets auch auf einen möglichst hohen Siedebeginn Wert gelegt wird.

Verhältnismäßig niedrig — häufig nicht über 100° — siedende Benzine werden für Luxus- und Rennautomobile, sowie besonders für Luftfahrzeuge gefordert, da die Motoren dieser Maschinen mit solchen Benzinen am regelmäßigsten arbeiten und, infolge sehr vollständiger Verbrennung, am wenigstens verschmutzt werden. Es scheint übrigens, daß hier nicht so sehr die obere Siedegrenze, als vielmehr der Siede-

[1]) Petroleum and its Produkte 1906, 2, 674.

[2]) Interessant ist es zu bemerken, daß man in Rußland mit dem Namen „Gasolin" nicht das leichte Benzin, sondern entweder das aus dem Erdöl bei der ersten Destillation gewonnene, unrektifizierte Benzin oder auch die schweren Benzinsorten bezeichnet.

beginn in Betracht kommt, da in Abwesenheit von leicht flüchtigen Bestandteilen das Ingangsetzen der Motoren erschwert wird. Daß aber sonst ein Gehalt bis 25 bis 30% an zwischen 100 bis 130° siedenden Fraktionen der Verwendung des Benzins selbst in schnellgehenden Automobilen nicht hindernd ist, kann durch die Praxis als erwiesen betrachtet werden; auch hat z. B. Blount[1]) in allen Automobilbenzinen der bekannten englischen Firma Pratt nicht weniger als 30% solcher Fraktionen gefunden. Für langsamer gehende Lastautomobile ist es in der letzten Zeit, dank entsprechend konstruierten Karburatoren, möglich geworden, Benzine mit noch höheren Siedegrenzen (bis 150° und darüber) zu benutzen.

Für Extraktion von Pflanzenölen aus Ölsaaten oder Preßkuchen eignet sich am besten ein Benzin, das in möglichst engen Grenzen um 100° herum siedet. Mit solchem Benzin läßt sich nämlich erreichen, daß der entölte Rückstand, aus dem nun das Benzin abgetrieben werden muß, was am besten mittels Durchblasens von Wasserdampf geschieht, bereits beim Beginne dieses Ausdämpfens ca. 100° warm sei. Ist dieses nicht der Fall, so wird die in dem entölten Rückstande enthaltene Stärke durch das sich kondensierende Wasser leicht verkleistert[2]). Aber auch eine zu hohe obere Siedegrenze des Benzins ist unerwünscht, da sonst das Abtreiben der letzten Portionen Benzin zu viel Zeit beansprucht.

Die höchsten Siedegrenzen weisen diejenigen Benzine auf, die zur Lackfabrikation als „Terpentinsurrogate", allein oder mit Terpentinöl gemischt, gebraucht werden. Von solchen Lackbenzinen wird meist ein Siedebeginn nicht unterhalb 125 bis 130° gefordert, da sie sonst zu feuergefährlich sind und außerdem eine zu schnelle Verdampfung ein Schrumpfen der Lackschicht zur Folge haben kann. Ein Lackbenzin soll aber andererseits auch nicht zu hoch sieden, z. B. keine oberhalb 180° siedende Bestandteile enthalten, da es sonst das Eintrocknen der Lake zu stark verlangsamen würde. Neben den Siedegrenzen kommt bei den Lackbenzinen auch ihr Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Betracht, da diese ein viel größeres Lösungsvermögen für Harze u. dgl. besitzen als Naphthene und Grenzkohlenwasserstoffe. Aus diesem Grunde eignen sich die rumänischen und besonders die Benzine der Sundainseln zur Fabrikation von Lacken im allgemeinen besser als die amerikanischen und russischen. Der Gehalt verschiedener Benzinsorten an aromatischen Kohlenwasserstoffen hat Marcusson[3]) durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure bei 10° bestimmt und folgendes gefunden (die Zahlen geben die Verluste bei solcher Behandlung in Prozenten an):

Pennsylvanisches Benzin 100 bis 150°	10
Russisches Balachany-Benzin 100 bis 180°	10
Galizisches (Schodnika-) Benzin 100 bis 180°	15

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1909, 418.
[2]) Vgl. Ubbelohde, Handbuch d. Öl-Industrie, S. 606.
[3]) Chem.-Ztg. 1909, 979.

Galizisches Lackbenzin des Handels 100 bis 180°	20
„ „ „ „ 100 „ 180°	18
Borneo-Benzin 150 bis 180°	40
Schweres Sumatra-Benzin 150 bis 180°	35
Leichtes Sumatra-Benzin 120 bis 170°	23

2. Leuchtöle.

Wenn man vom Leuchtöl kurzweg spricht, pflegt man ein Öl zu verstehen, das sich zum Brennen in gewöhnlichen Zimmerlampen mit Docht eignet. Diese Leuchtöle können durch folgende Eigenschaften charakterisiert werden:

Siedegrenzen wesentlich von 150 bis 300°;
spezifische Zähigkeit bei 20° 1,5 bis 2,0;
spezifisches Gewicht je nach der Provenienz 0,790 bis 0,830.

Neben diesen, hauptsächlich für den Hausgebrauch bestimmten Leuchtölen (Kerosin) werden auch bedeutend schwerere und höher siedende Leuchtöle (Solaröle, Pyronaphtha usw.) hergestellt, die nur in speziellen Lampen benutzt werden können und auch in diesen nicht ganz tadellos brennen, dafür aber, dank ihren viel höheren Flammpunkten, dort, wo es auf besondere Feuersicherheit ankommt, mit Vorteil Verwendung finden; sie werden allerdings durch elektrische Beleuchtung immer mehr verdrängt.

Für das gute Brennen von Leuchtölen — und unter solchem ist zu verstehen: genügende Lichtstärke und ihre Konstanz bei längerem Brennen, kleiner Verbrauch von Kerosin, möglichst weiße Farbe der Flamme, Brennen ohne Geruch, Flackern, Rauch und Ruß — sind folgende Eigenschaften maßgebend: 1. Zähigkeit und Kapillaritätskonstante; 2. Zusammensetzung; 3. Raffinationsgrad.

1. Zähigkeit und Kapillaritätskonstante. Ein gutes und regelmäßiges Brennen von Leuchtölen in Dochtlampen ist natürlich nur bei genügend reichlichem und regelmäßigem Zuflusse des Öles zu dem Verbrennungsherd, d. h. bei richtiger Aufstieggeschwindigkeit des Öles im Dochte möglich. Daß diese Aufstieggeschwindigkeit in erster Linie durch die Zähigkeit bedingt wird, haben Engler und Levin[1]) bereits im Jahre 1886 richtig erkannt. Aber erst 10 Jahre später hat Stepanow[2]), in seiner ausgezeichneten Untersuchung über die Lampentheorie, die Frage mathematisch behandelt und die folgende Gleichung aufgestellt:

$$Q = A \cdot \frac{\alpha^2}{z},$$

wo Q die im Dochte auf eine gewisse Höhe in der Zeiteinheit gehobene

[1]) Dinglers Polyt. Journ. **261**, 29.
[2]) Grundlage der Lampentheorie, deutsch von S. Aisinman.

Ölmenge, a die Kapillaritätskonstante des Öles, z seine Zähigkeit und A einen ziemlich komplizierten Faktor bezeichnet; dieser Faktor schließt zwar auch das spez. Gewicht des Öles in sich ein, dieses spielt aber darin eine so kleine Rolle, daß für jeden gegebenen Docht und gegebene Hubhöhe des Öles die Größe A ohne großen Fehler als konstant betrachtet werden kann. Man sieht vor allem, daß das spezifische Gewicht eines Leuchtöles, entgegen der immer noch ziemlich verbreiteten Ansicht, für seine Aufstieggeschwindigkeit im Dochte so gut wie ganz belanglos ist. Nur wenn man es mit mehreren Leuchtölen derselben Provenienz zu tun hat, kann man sagen, daß, je schwerer das Öl, um so langsamer es im Dochte hinaufsteigen wird; dies aber nur aus dem Grunde, weil eben bei verschiedenen Fraktionen eines und desselben Erdöls spezifische Gewichte und Zähigkeiten parallel verlaufen. Beim Vergleichen von Ölen verschiedener Provenienz trifft dieses dagegen im allgemeinen nicht zu (vgl. die Tabelle).

Mit der Temperaturerhöhung nimmt die Zähigkeit der Leuchtöle natürlich stark ab; so z. B. hat Petroff für das russische (Nobelsche) Kerosin $d^{220} = 0{,}8215$ folgende Zahlen gefunden:

Temperatur	Zähigkeit
16,52	0,01954
17,3	0,01910
21,85	0,01745
28,3	0,01556
35,15	0,001380
43,8	0,01203

Dieser Umstand ist insofern von großer Bedeutung, als das Öl im Dochte während des Brennens, durch Vermittlung der metallischen Brennerhülse, sich ziemlich stark anwärmen läßt, wodurch seine Zähigkeit immer mehr abnimmt. In dem Maße also, als durch das Sinken des Ölniveaus in Lampenbehälter das Öl beim Hinaufsteigen im Dochte einen größeren Reibungswiderstand zu überwinden hat, wirkt die Abnahme der Zähigkeit des Öles in entgegengesetzter Richtung, wodurch ein zu starkes Sinken der Flamme vermieden wird. Die Anwärmung des Brenners wirkt somit auf den Ölzufluß regulierend, und für Leuchtöle von größerer Zähigkeit (und dem entsprechend von höherem Flammpunkt) pflegt man die Brennerhülse nach unten so zu verlängern, daß ihr Ende in das Leuchtöl eintauche und es besser vorwärme.

Der zweite Faktor der Stepanowschen Grundgleichung — die Kapillaritätskonstante a — ändert sich sowohl bei Leuchtölen verschiedener Provenienz, wie auch mit Temperaturerhöhung bei einem und demselben Öle viel weniger stark als die Zähigkeit, wie aus folgenden Zahlen[1]) zu ersehen ist:

---

[1]) Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 108 und 109.

		Temp.	$\alpha \frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$
Russisches Leuchtöl	0,822	18°	30,5 bis 32,3
Amerikanisches Öl	0,756	18°	29,4 „ 30,4
Petroleum (Provenienz nicht angegeben)	0,8467	0°	28,9
„ „ „ „	0,8467	25°	26,4
„ „ „ „	0,8467	50°	24,2

Obwohl also die Kapillarität die treibende Kraft ist, die das Hinaufsteigen von Leuchtöl im Dochte bewirkt, ist die Kapillaritätskonstante für die Charakterisierung von Leuchtölen viel weniger wichtig als die Zähigkeit.

2. Zusammensetzung. Bei der Beurteilung des Einflusses der Zusammensetzung der Leuchtöle auf ihre Brennfähigkeit ist zweierlei zu berücksichtigen: erstens der Grad der Homogenität des Öles, d. h. seine Zusammensetzung aus Fraktionen von verschiedenen Siedetemperaturgrenzen; zweitens die Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe des Öles zu bestimmten homologen Reihen.

Der große Einfluß der Siedetemperatur des Öles auf seine Leuchtkraft und den Ölverbrauch erhellt sehr gut aus folgenden Versuchen von Zaloziecki[1]). Ein galizisches Kerosin vom spez. Gewicht 0,8128, das eine Lichtstärke von 7,6 Normalkerzen, unter Verbrauch von 40,58 mg pro 1 Kerzen-Minute ergab, wurde fraktioniert und das Brennvermögen der einzelnen Fraktionen untersucht:

			Spez. Gewicht	Lichtstärke	Verbrauch pro 1 Kerzen-Minute mg
Fraktionen 1.	bis 150°		0,7523	14,8	39,5
„ 2.	150 „ 170°		0,7803	12,6	38,2
„ 3.	170 „ 190°		0,7911	11,4	40,0
„ 4.	190 „ 210°		0,8040	8,4	43,0
„ 5.	210 „ 230°		0,8170	4,3	72,0
„ 6.	230 „ 250°		0,9290	2,3	107,9
„ 7.	250 „ 270°		0,8353	1,1	178,7
„ 8.	270 „ 300°		0,8423	0	

Daß es auch die hochsiedenden Fraktionen sind, die das Sinken der Leuchtkraft während des Brennens verursachen, zeigen z. B. die Zahlen Alftans[2]), der die bis 150°, von 150 bis 270° und über 270° siedenden Fraktionen des russischen Kerosins in verschiedener Proportion zusammenmischte und dabei nun folgendes fand:

---

[1]) Dinglers Polyt. Journ. **260**, 127.
[2]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1886**, **1**, 117.

Das Gemisch enthielt Fraktionen, siedend			Lichtstärke bei Beginn des Brennens[1])	Sinken der Lichtstärke in % nach ca. 8 Std. Brennen
unter 150°	von 150° bis 270° %	über 270°		
—	100	—	9,6	7,3
5,34	84,66	10	9,5	9,5
8,01	76,99	15	9,6	9,5
10,68	69,32	20	10,1	22,8
13,35	61,65	25	9,8	25,5
21,36	38,64	40	10,4	48,0

Die Ursachen des schädlichen Einflusses der hochsiedenden Fraktionen sind in zwei Umständen zu suchen. Erstens in der zu großen Zähigkeit des an solchen Fraktionen reichen Öles, wodurch das Hinaufsteigen dieses im Dochte und der Zufluß zum Verbrennungsherd verlangsamt wird. Zweitens in der starken Dochtverkohlung und Verstopfung der Poren des Dochtes durch Kohle. Der Vorgang der Dochtverkohlung ist noch nicht genügend aufgeklärt, da man nicht mit Sicherheit weiß, ob die sich beim Brennen von Leuchtöl bildende Kohlenkruste nur (wie es z. B. Stepanow annimmt) aus der Zellulose des Dochtes oder auch aus den Oxydations- und Polymerisierungsprodukten des Leuchtöles stammt. Wie es aber auch sei, es ist schon von vornherein klar, daß ein großer Gehalt an hochsiedenden Fraktionen in jedem Falle die Verkohlung des Dochtes begünstigen muß. Denn die hoch siedenden Kohlenwasserstoffe neigen stärker zu Asphaltisierung als die niedrig siedenden, und der Docht wird beim Verdampfen der hoch siedenden Fraktionen einer entsprechend höheren Temperatur ausgesetzt; auch muß der verlangsamte Zufluß von Öl die Verkohlung des Dochtes selbst verstärken. Wie stark die Verkohlung des Dochtes mit der oberen Siedegrenze des Kerosins zunimmt, zeigen folgende Zahlen von Engler und Levin: während nach 61stündigem Brennen der zwischen 150 bis 200° siedenden Fraktion eines amerikanischen Kerosins sich nur unwägbare Mengen Kohle bildeten, haben sich beim Brennen der 200 bis 250° Fraktion bereits nach 5 Stunden 0,059 g und beim Brennen der 250 bis 300° Fraktion nach 6 Stunden 0,102 g Kohle gebildet.

Aus dem Gesagten folgt nun, daß es für die Brenngüte des Leuchtöles wesentlich ist, daß es möglichst wenig der hoch siedenden Bestandteile enthalte. Nach unten aber wird die Siedetemperaturgrenze durch die Rücksichten der Feuersicherheit beschränkt, die in allen Kulturstaaten zur gesetzlichen Festlegung des minimalen Flammpunktes für Leuchtöle geführt haben; so z. B. dürfen nicht in Deutschland Leuchtöle mit einem Flammpunkt unter 21° (nach Abel-P.), in Rußland solche mit Flammpunkt unter 28° usw. auf den Markt gebracht werden. Ohne in Einzelheiten einzugehen, will ich noch darauf hinweisen, daß nach

[1]) Die ursprüngliche Lichtstärke war in dieser Versuchsreihe, durch entsprechendes Herausragenlassen des Dochtes aus dem Brenner, auf ziemlich gleiche Größe eingestellt worden.

den Untersuchungen von Engler[1]) die Temperatur, bei der sich in gewöhnlichen Lampenbehältern explosive Dampfgemische bilden, etwa 8° über dem mit dem Abelschen Prüfer bestimmten Flammpunkt des Öles liegt.

Ein größerer Gehalt an niedrig siedenden Fraktionen kann auch die Folge haben, daß das Leuchtöl beim Brennen, infolge der Verdampfung dieser Fraktionen, seine Zusammensetzung ändert, wobei seine Zähigkeit zu-, die Leuchtkraft abnimmt. Eine früher vielfach vermutete Veränderung des Leuchtöles beim Brennen infolge des schnelleren Aufstiegs der leichten Fraktionen im Dochte findet dagegen nicht statt.

Auch die Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe zu bestimmten Reihen übt einen großen Einfluß auf das gute Brennen von Leuchtölen aus. Es sind nämlich die aromatischen und andere kohlenstoffreiche, in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure sich auflösenden Kohlenwasserstoffe (sog. „Karbüre"), die dem Brennen von Leuchtölen in gewöhnlichen Lampen sehr nachträglich sind. Ein größerer Gehalt an solchen Karbüren hat vor allem eine bedeutende Abnahme der Lichtstärke, sowie eine ebenso große Zunahme des Ölverbrauchs pro 1 Lichteinheit zur Folge. So z. B. haben Edeleanu, Many, Pfeiffer und Gané gefunden, daß die rumänischen Leuchtöle, je nach dem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Die Leuchtöle von Glodeni, Policiori und andere, die nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, ergaben mit dem 14‴ Kosmosbrenner 9,7 bis 12,97 Normalkerzen, wobei pro 1 Kerzen-Stunde 3,31 bis 4,00 g verbraucht werden. Die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Leuchtöle von Bustenari, Moreni usw. entwickelten dagegen mit demselben Brenner nur 5,74 bis 8,1 Normalkerzen, unter Verbrauch von 4,23 bis 5,15 g pro 1 Kerzen-Stunde. Wurde aber das Leuchtöl von Bustenari nach dem Verfahren Edeleanus mit flüssiger Schwefligsäure unter Ausscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe gereinigt, so stieg die Lichtstärke von 5,94 auf 14,85 Kerzen.

Die Gegenwart von Karbüren in Leuchtölen äußert sich auch darin, daß die Flamme leicht flackert, rußt und eine rötliche Farbe annimmt. Wie die Untersuchungen Wegers[2]) zeigen, ist es besonders die Farbe der Flamme, die durch die Karbüre leicht beeinflußbar ist. Denn in seinen Versuchen war das Brennen — soweit die Konstanz der Lichtstärke und der Ölverbrauch in Betracht kamen — auch bei ziemlich karbürenreichen Ölen ganz gut (vgl. die Tabelle); die rötliche Färbung der Flamme erwies sich dagegen nicht der photometrischen Lichtstärke, sondern im allgemeinen dem Karbürengehalt parallel; wurde das rotbrennende rumänische Öl von Karbüren befreit, so brannte es mit einer rein weißen Farbe. Aus den Versuchen Aisinmans[3]) ist übrigens zu schließen, daß auch karbürreiche Leuchtöle in geeigneten Lampen — bei stärkerer Luftzufuhr, Luftvorwärmung und guter Mischung der Öldämpfe mit Luft — ganz gut brennen können.

[1]) Chem. Ind. 1882, 106.
[2]) Chem. Ind. 1905, Nr. 2.
[3]) III. Intern. Petr.-Kongreß in Bukarest.

Untersuchungsergebnisse

I. Nach Engler und Ubbelohde

Bezeichnung und Herkunft des Leuchtöles	Spez. Gewicht bei 15°	Flammpunkt im Abelschen Prober	Destillationsprobe nach Engler: Siedebeginn	Destillatmengen in Vol.-Proz. zwischen den Siedegraden: bis 150	150 bis 175	175 bis 200	200 bis 225	225 bis 250	250 bis 275	275 bis 300	300 bis 325	über 325
1. Amerikanisches Petroleum Water White	7903	39	153		11	21,1	19,5	16,8	13,1	9,4	Rest 9,0	
2. Amerikanisches Petroleum Standard White	8001	27	126	10,9	13,4	12,0	8,9	8,8	10,6	12,3	11,0	Rest 12,0
3. Russisches Petroleum „Meteor“	8003	34,5	145	1,2	16,0	24,0	17,0	15,0	11,5	7,0	Rest 8,0	
4. Russisches Petroleum „Nobel“	8240	33,5	144	2,0	14,0	18,0	16,6	17,9	14,3	8,0	Rest 8,0	
5. Galizisches Petroleum	8091	31,0	133,5	3,0	12,7	14,0	14,9	17,0	15,8	10,2	Rest 12,0	
6. Deutsches Petroleum	8098	32,0	134,0	2,6	12,6	13,6	14,9	17,6	16,0	11,0	Rest 11,5	

II. Nach Weger

	Spez. Gewicht bei 15°	Flammpunkt nach Abelschen Prober	90% destillieren zwischen	Farbe	Erstarrung
Urania-Salonöl, amerikanisch	7905	41,2	155—298	fast farblos	bei —24° Beginn der Paraffinausscheidung, bei —30° sehr zähe
Standard White, „	8015	24,7	125—332	gelblich	bei —13° Beginn der Paraffinausscheidung, bei —30° starr
Aurora, rumänisch	8100	29,0	138—239	fast farblos	bei —30° klar u. flüssig
Edelweiß, „	8063	22,7	130—268	gelblich	do.
Danubia, „	8192	28,2	135—284	„	do.
Meteor, russisch	8090	30,0	141—247	fast farblos	do.
Nobel, „	8190	32,7	143—289	gelblich	do.
Exportöl Lipinki, galizisch	8165	28,8	133—323	„	bei —14° schwache Ausscheidung bei —26° dickflüssig,
„ Gorlice, „	8155	29,3	136—309	„	bei —30° schwache Ausscheidung
Salonöl Gorlice, „	8200	24,0	134—316	„	do.
„ Lipinki, „	8255	32,8	136—336	„	bei —30° Kristallbrei
Grabow, deutsch	8050	29,5	135—270	fast farblos	bei —30° klar u. flüssig

[1]) In die Petroleumbassins von 10 cm Durchmesser wurden 400 g eingefüllt. Der
[2]) K = Kosmosbrenner 14‴ von Wild und Wessel und Kosmoszylinder.
R = Reformbrenner 14‴ der Deutsch-russischen Naphtha-Importgesellschaft Berlin

mehrerer Leuchtöle.

(Post's Analyse, 1907, S. 307).

Spezifische Zähigkeit bzw. auf Wasser von 20° = 1	Verwendete Brenner und Zylinder[2])	Brennversuch[1]) Lichtstärke in Hefnerkerzen nach Brenndauer in Stunden 1	2	3	4	5	6	7	8	Mittlere Lichtstärke in 8 Brennstunden	Abnahme der Lichtstärke in 8 Brennstunden	Verbrauch an Petroleum für eine Hefnerkerze und eine Stunde g	Verkohlte Dochtschicht mg nach 8 Brennstunden
1,69	*K*	15,6	15,0	14,7	14,2	13,0	12,6	12,0	11,4	13,6	26,9	**3,6**	18
	R	14,6	12,6	11,6	9,3	7,5	6,2	5,8	5,5	9,1		**4,2**	28
1,89	*K*	13,6	12,8	12,3	11,8	11,6	10,5	9,8	9,0	11,4	33,8	**3,65**	60
	R	17,0	14,0	12,6	10,3	8,1	6,5	6,0	5,4	10,0		**3,8**	80
1,46	*K*	12,9	12,7	12,2	11,8	11,0	10,8	10,0	9,7	11,4	24,7	**3,55**	24
	R	17,1	16,6	16,3	15,0	13,3	11,9	11,3	11,0	14,1		**3,1**	33
1,69	*K*	11,3	10,8	10,6	10,5	10,5	10,0	9,0	8,1	10,1	28,3	**3,85**	11
	R	17,0	16,4	16,3	15,0	14,0	12,5	11,9	11,0	13,0		**3,05**	33
1,80	*K*	11,6	11,1	10,6	10,1	9,8	9,0	8,5	8,0	9,8	31,0	**3,7**	35
	R	18,0	15,5	14,6	12,7	11,0	9,5	8,6	7,8	12,2		**3,07**	33
1,82	*K*	10,9	10,9	10,7	10,4	10,0	9,5	9,0	8,2	9,95	24,8	**3,9**	27
	R	17,6	17,2	17,0	16,1	13,6	11,5	11,0	9,1	14,1		**3,0**	29

(Chem. Ind. **1905**, Nr. 2).

Raffinationsgrad, geprüft mit SO_4H_2 bei 66° Bé	bei 50° Bé	Brom-zahl	Brechungs-Koeffizient bei 20°	Karbüren-gehalt	Spez. Gewicht nach der Ausscheidung der Karbüre	Abfall der Lichtstärke nach 5 Stunden %	Ölverbrauch pro 1 Normalkerze in 1 Stunde g	Durchschnittliche Helligkeit in den ersten 2 Stunden
hellbraun	fast farblos	6,1	1,4402	10,7	7790	16,5	3,9	13,3
dunkelbraun	hellgelb	13,5	1,4464	14,6	7880	23,4	4,1	12,8
hellbraun	fast farblos	5,1	1,4506	24,4	7830	0	3,9	11,9
„	rosa	5,5	1,4482	21,4	7810	22,4	3,9	13,4
braun	„	4,9	1,4567	22,1	7915	20,2	4,0	12,4
dunkelorange	fast farblos	1,6	1,4457	10,4	8000	7,3	3,6	13,7
hellbraun	„ „	2,0	1,4510	12,2	8065	10,9	3,7	12,9
braun	gelb	5,7	1,4542	23,3	7895	6,7	3,6	13,2
hellbraun	fast farblos	2,5	1,4536	22,3	7900	1,6	3,6	12,6
„	„ „	2,5	1,4548	21,9	7940	0,8	3,7	12,5
dunkelbraun	dunkelgelb	6,1	1,4597	24,4	7960	22,0	4,0	12,7
dunkelorange	gelb	2,6	1,4472	16,2	7865	6,8	3,7	13,3

Abstand zwischen der Oberfläche des Petroleums und dem Brennerrande betrug zu Beginn [des Versuches 11,5 cm.

und Reformzylinder.

3. Raffinationsgrad. Es wird ganz allgemein, und wohl mit Recht, angenommen, daß ein Leuchtöl um so besser brennt, je gründlicher es raffiniert worden war. Allerdings brennen frische Rohdestillate nicht schlechter als raffinierte, und Charitschkoff[1]) behauptet sogar, an verschiedenen Rohdestillaten ein besseres Brennen als nach ihrer Reinigung beobachtet zu haben (was ich übrigens nicht bestätigen konnte). Aber abgesehen davon, daß ungereinigte Kerosindestillate ein ungefälliges Aussehen und einen sehr unangenehmen Geruch haben, werden sie beim Lagern in viel stärkerem Grade als die gereinigten Öle unter Oxydation und Asphaltisierung verändert; die kleinsten Mengen Asphalt u. dgl. Stoffen genügen aber, indem sie die Poren des Dochtes verstopfen, um die Brennfähigkeit eines Leuchtöls ganz bedeutend herunterzusetzen; so z. B. fand ich beim Zusatz von nur 0,1% Ölgoudron zu einem sehr guten Kerosin, daß die Lichtstärkeabnahme nach 3stündigem Brennen 41%, nach 4 Stunden 60% erreicht hat.

Nicht weniger nachteilig für die Brennfähigkeit als schlechte Säurereinigung ist auch ungenügendes Auswaschen nach der Neutralisation, da die im Leuchtöle zurückbleibenden Seifen sich im Dochte anhäufen, zersetzen und eine Kruste bilden. Besonders schädlich ist, nach den Versuchen von Alftan[2]), die Gegenwart von Magnesium- und Kalziumseifen, die schon beim Gehalt von nur 0,02 g auf 1000 g Öl das Sinken der Leuchtkraft um 30 bis 40% bewirken; viel weniger stark ist der Einfluß von Eisenseifen, was Alftan dadurch erklärt, daß das Eisenoxyd sich als nicht schmelzendes Pulver ausscheidet, während in Anwesenheit von Kalk oder Magnesia die Asche zu einer homogenen, den Docht besonders leicht verstopfenden Masse zusammensintert.

Daß schließlich ein größerer Schwefelgehalt der Leuchtöle sehr unerwünscht ist, indem er beim Brennen die Entwicklung von Schwefligsäure zur Folge hat, ist ohne weiteres klar. Nach Kißling und Engler[3]) beträgt der Schwefelgehalt in russischen Leuchtölen 0,027 bis 0,030, galizischen 0,039 bis 0,062, pennsylvanischen 0,027 bis 0,029, Ohioölen 0,04 bis 0,5%. Zu vermerken ist noch die Beobachtung Kobayashis[4]), wonach sich beim Brennen eines schwefelhaltigen japanischen Leuchtöls am Lampenzylinder ein weißer, am Glase festhaftender, wie es scheint aus Naphthalinsulfosäure bestehender Anflug bildete.

3. Schmieröle.

Für das richtige Verständnis der Anforderungen, die an Schmieröle gestellt werden müssen, ist es nötig, die Grundlagen der Theorie der

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. **1895**, Nr. 1.
[2]) Sapiski Russ. Techn. Ges. **1887**, 107.
[3]) Chem. Rev. **1906**, 158.
[4]) Petr. Rev. **1909**, 143.

Maschinenschmierung[1]), wenn auch in ganz allgemeinen Zügen, kennen zu lernen.

Die Aufgabe jedes Schmiermittels ist, zwischen zwei sich aneinanderreibenden festen Flächen eine zusammenhängende Schicht zu bilden, die zweierlei bewirken soll: erstens den Ersatz der sog. trockenen Reibung durch die im allgemeinen unvergleichlich kleinere innere Reibung des Schmiermittels; zweitens eine geringere Abnutzung und bessere Erhaltung der Reibflächen.

Die trockne Reibung — also die Reibung zwischen zwei festen Körpern in Abwesenheit von Schmiermitteln — unterliegt dem sog. Coulombschen Gesetz:

$$R = \varrho P, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

wo R die Größe der Reibungskraft (also derjenigen Kraft, die zur Erhaltung einer gleichförmigen Bewegung des auf einem anderen festen Körper gleitenden Körpers nötig ist), P den auf dem gleitenden Körper lastenden Totaldruck und ϱ eine für das betreffende Körperpaar konstante Größe (sog. Reibungskonstante) bedeuten.

Wird zwischen die beiden Reibflächen so viel Schmieröl hineingebracht, daß es eine zusammenhängende Schicht bildet und die Reibflächen sich in keinem Punkte direkt berühren können, so läßt sich die Größe der Reibungskraft R durch die von Petroff aufgestellte Gleichung ausdrücken:

$$R = \frac{\eta S V}{\delta + \frac{\eta}{\lambda_1} + \frac{\eta}{\lambda_2}}; \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

η bedeutet hier die innere Reibung (Zähigkeit) des Schmieröls, λ_1 und λ_2 die äußeren Reibungen des Öles an den beiden Reibflächen, S die Größe der Berührungsfläche, V die Bewegungsgeschwindigkeit.

Wenn schließlich die Ölschicht zwischen den Reibflächen so dünn ist, daß sie die direkte Berührung der Flächen stellenweise verhindert, stellenweise aber auch nicht, so ist die Reibung kleiner, als es der Formel (1), und größer, als es der Formel (2) entspricht.

Man sieht somit, daß sich die Reibung ceteris paribus um so stärker herabsetzen läßt, je dicker die Ölschicht zwischen den Reibflächen. Durch welche Momente wird nun diese Dicke bestimmt?

Die Ausbildung der öligen Zwischenschicht ist vor allem, worauf zum erstenmal Ubbelohde ausdrücklich hingewiesen hat, an das Benetzen der Reibflächen durch das Schmieröl gebunden. Denn bekanntlich dringt eine Flüssigkeit in einen Kapillarraum nur dann hinein, wenn sie die Wandungen des Raumes benetzt. Ist dies nicht der Fall, so vermag nicht nur die Flüssigkeit in den Kapillarraum (z. B. Quecksilber in eine Glaskapillare) von selbst nicht einzudringen, sondern es

[1]) Vgl. besonders Petroff, Neue Theorie der Reibung 1888; und Ubbelohde, Zur Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile, Petroleum 7, Nr. 14, 16 und 17.

stellt sich diesem Eindringen ein um so größerer Widerstand entgegen, je enger der Kapillarraum ist. Die Kraft, mit der eine benetzende Flüssigkeit in den Kapillarraum hineinzudringen sucht, steht bekanntlich mit ihrer Oberflächenspannung in engstem Zusammenhange und läßt sich entweder mittels dieser Konstante oder auch mittels sog. Kapillaritätskonstante ausdrücken.

Betrachten wir nun ein Maschinenlager und einen darauf ruhenden Zapfen. Da der Zapfenradius immer um ein ganz weniges kleiner ist als der Radius der entsprechenden Lagerschale, so bleiben zu beiden Seiten des Zapfens sehr schmale und nach der Mittellinie sich verjüngende kapillare Spalten. Bringen wir an der Mündung einer solchen Spalte einen Tropfen Schmieröl an, das — wie alle Öle — trockne Metalle leicht benetzt, so zerfließt es zum Teil auf den benachbarten Stellen des Lagers und des Zapfens, zum Teil aber wird es in die kapillare Spalte hineingezogen. Je größer die Kapillaritätskonstante des Öles und je enger die Spalte, um so weiter sucht das Öl in diese hineinzudringen, und ist die Länge der Spalte kleiner als die ihrem Durchmesser entsprechende Aufstieghöhe des Öles, so sucht das Öl sich den Weg noch weiter zu schaffen, indem es den Zapfen etwas zu heben, resp. nach der entgegengesetzten Seite zu verschieben sich bestrebt. Es ist klar, daß dies um so eher möglich ist, je kleiner der auf dem Zapfen lastende Druck und je größer die Oberflächenspannung oder die Kapillaritätskonstante des Öles.

Lassen wir nun den Zapfen laufen, so kommt ein neues Moment hinzu, das dem Eindringen des Öles in die Spalte mitverhilft. Es ist das Mitreißen des Öles durch die von ihm benetzte Zapfenoberfläche. Je schneller die Drehung des Zapfens, um so größer natürlich ist diese mitreißende Kraft; bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit muß aber die Menge des mitgerissenen Öles auch mit der Zähigkeit des Öles zunehmen. Denn das Mitreißen kommt eben nur dadurch zustande, daß der Zapfen zunächst die unmittelbar an seine Oberfläche haftende Ölschicht mitnimmt, dann aber, infolge der Reibung einer Ölschicht an die andere, immer weitere Schichten in Mitleidenschaft gezogen werden: in einer Flüssigkeit von unendlich kleiner Zähigkeit würde ein sich bewegender Körper überhaupt keine Flüssigkeit mit sich reißen können.

Wir sehen somit, daß (neben den Dimensionen der Lagerschale und des Zapfens) folgende Faktoren die Dicke der Ölschicht δ bestimmen: der auf dem Zapfen lastende Druck, die Geschwindigkeit der Zapfenbewegung, die Kapillaritätskonstante des Schmieröles und seine Zähigkeit. Mit der Zunahme des Druckes nimmt δ ab, mit der Zunahme der drei letzteren Faktoren zu.

Nun aber üben die Geschwindigkeit und die Zähigkeit nicht nur einen mittelbaren Einfluß auf die Größe der Reibung aus, indem sie die Dicke der Schmierölschicht mitbestimmen, sondern sind auch in der Formel (2) für die Reibungsgröße direkt enthalten. Und zwar äußert sich dieser unmittelbare Einfluß gerade in entgegengesetzter

Richtung als der soeben besprochene; denn bei gleicher Dicke der Schmierölschicht nimmt die Reibung mit Geschwindigkeit und Zähigkeit zu. Die quantitative Abhängigkeit der Größe δ von V und η ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; jedenfalls aber ist δ den Größen V und η nicht direkt proportional, sondern nimmt langsamer als diese zu (nach Petroff z. B. soll δ proportional der Quadratwurzel aus v wachsen). Aus diesem Grunde müßte man also stets dem Öle mit der kleinsten Zähigkeit den Vorzug geben. Wenn man sich aber erinnert, daß der Zweck der Schmierung in einer möglichst vollständigen Verhütung der trockenen Reibung besteht und daß dazu eben eine minimale Dicke der Ölschicht notwendig ist, so kommen wir zum Schluß, daß ein Minimum der Reibung in einer gegebenen Maschine gerade dann erreicht wird, wenn die Geschwindigkeit der Zapfendrehung und die Zähigkeit des Schmieröles gewisse, zur Herstellung dieser Schicht eben nötigen und ausreichenden Werte besitzen, daß aber sowohl größere, wie auch kleinere Geschwindigkeiten und Zähigkeiten die Reibung vergrößern. Da in den meisten Fällen in jeder gegebenen Maschine der Druck und die Tourenzahl, d. h. die Geschwindigkeit der Zapfenbewegung mehr oder weniger konstant sind, so wird die Größe der Reibung nur durch das Schmieröl bestimmt. Je größer der Druck oder je kleiner die Geschwindigkeit, um so zäher muß das Schmieröl sein, damit es die erforderliche zusammenhängende Schicht von der minimalen Dicke δ bilden könne. Und umgekehrt: ist der Druck klein oder die Tourenzahl groß, so reißt der Zapfen schon vom dünnflüssigen Öle so viel mit, daß zwischen ihm und der Lagerschale eine zusammenhängende Ölschicht sich bildet. Die Zähigkeit über diese „kritischen" Größen hinaus wachsen zu lassen, wäre in jedem Falle nur nachteilig, da, wie gesagt, die Größe δ im Nenner der Formel (2) langsamer als die Größe η im Zähler zunimmt.

Bei der Besprechung der Aufstieggeschwindigkeit von Leuchtölen in Dochten habe ich bereits darauf hingewiesen, daß die Kapillaritätskonstanten verschiedener Öle viel weniger als ihre Zähigkeiten voneinander abweichen und auch in viel geringerem Grade von der Temperatur abhängig sind. Über die Kapillaritätskonstanten der Schmieröle liegen keine Untersuchungen vor; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß das Gesagte auch hier zutrifft. Schon aus diesem Grunde muß der Zähigkeit bei der Auswahl des geeigneten Schmieröles eine viel größere Bedeutung als der Oberflächenspannung beigemessen werden. Aber auch abgesehen davon dürfte die Oberflächenspannung auf die Größe der Reibung im allgemeinen einen viel geringeren Einfluß als die Zähigkeit ausüben, wenigstens soweit nicht ganz kleine Geschwindigkeiten in Betracht kommen.

In der Formel von Petroff sehen wir schließlich noch einen Faktor, der die Größe der Reibung bei der Maschinenschmierung mitbestimmen soll — die äußere Reibung λ. Schon Petroff selbst hat die Vermutung ausgesprochen — und zum Teil dafür auch experimentelle Beweise erbracht —, daß diese äußere Reibung die innere stets um so vieles

übertrifft, daß die Brüche $\frac{\eta}{\lambda}$ und $\frac{\eta}{\lambda_1}$ wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden können. Die Belanglosigkeit der äußeren Reibung für den Schmiervorgang hat neuerdings Ubbelohde nahezu zwingend nachgewiesen. Als er nämlich mit der Martensschen Schmierprüfmaschine eine Reihe von Versuchen anstellte, wobei jedesmal Öle verschiedenster Provenienz, aber von derselben (natürlich bei der Arbeitstemperatur gemessenen) Zähigkeit miteinander verglichen wurden, so erwies sich die Größe der Reibung, bei gleichen Drucken und Geschwindigkeiten, mit allen Ölen innerhalb der Versuchsfehler gleich. Es konnten hier somit weder die äußere Reibung, noch die anderen, von verschiedenen Autoren für die Schmierung als maßgebend bezeichneten Faktoren — wie Adhäsion, Klebrigkeit, Schlüpfrigkeit usw. — irgendwie wesentlich mitgespielt haben, denn diese Faktoren müßten bei solchen verschiedenen Ölen, wie die von Ubbelohde untersuchten raffinierten und unraffinierten, amerikanischen, galizischen und rumänischen, Destillate und Rückstände, recht verschieden sein und dementsprechend die Reibung verschieden beeinflussen.

Wir kommen somit zum Schluß, daß die einzige Eigenschaft, die das reibungsvermindernde Vermögen eines Schmieröles bestimmt, seine Zähigkeit ist: zwei Öle, die bei der Arbeitstemperatur dieselbe Zähigkeit haben, müssen, solange sie unverändert bleiben, ungeachtet ihrer sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, denselben Schmierwert besitzen.

Nun ist hier die ganze Zeit von der Zähigkeit des Öles bei der Arbeitstemperatur die Rede gewesen. Wir wissen aber, daß einerseits nach dem Ingangsetzen einer Maschine die Temperatur im Lager infolge der Reibung allmählich steigt und erst nach einer gewissen Zeit (oft nur nach ein paar Stunden) eine bestimmte Größe erreicht; andererseits, daß die Zähigkeit der Schmieröle, wie aller Flüssigkeiten überhaupt, mit steigender Temperatur abnimmt. Jedes Schmieröl ist daher beim Ingangsetzen einer Maschine stets bedeutend zäher, als nachdem die dem regelmäßigen Gange der Maschine entsprechende Temperatur sich eingestellt hat. Da aber jene zu erreichende Zähigkeit eben die optimale ist, so muß die Reibung beim Ingangsetzen der Maschine und bis zum Erreichen der Gleichgewichtstemperatur um so größer sein, je stärker die Zähigkeit des Öles mit abnehmender Temperatur wächst, d. h. je steiler die Zähigkeitstemperaturkurve ist.

Die Bedeutung dieser Kurve kommt beim Schmieren noch auf eine andere Weise zur Äußerung. Die Arbeitstemperatur im Lager einer Maschine bleibt nämlich in der Regel nicht ganz konstant, sondern schwankt um einen Mittelwert bald nach unten, bald nach oben. Dadurch nimmt die Zähigkeit des Schmieröls bald zu, bald ab; und da beides die Reibung vergrößert, so sind die daraus entstehenden Reibungsverluste um so größer, je stärker die Zähigkeit des Öles von seiner Temperatur abhängt.

Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß die Speisung der

Schmiervorrichtungen mit sehr dicken Ölen meist sehr unbequem ist. Von zwei Ölen, die bei der Arbeitstemperatur dieselbe Zähigkeit besitzen, von denen aber das eine bei der Zimmertemperatur flüssig, das andere sehr zähe ist, wird man auch aus diesem Grunde dem ersten den Vorzug geben.

Ein Öl eignet sich daher zum Schmieren um so besser, je weniger steil seine Zähigkeitstemperaturkurve ist, und diese Kurve muß somit als eine sehr wichtiges Charakteristikum jedes Schmieröls betrachtet werden. In dem viel günstigeren Verlauf dieser Kurve muß man den Grund sehen, weshalb die vegetabilischen und animalischen Öle eine bessere Schmierfähigkeit besitzen als die mineralischen. Der günstige Einfluß der sog. Compoundierung, d. h. der Beimischung von vegetabilischen und animalischen zu den Mineralölen, läßt sich auch durch entsprechende Verbesserung der Zähigkeitstemperaturkurven erklären. Schließlich können auch reine Mineralschmieröle verschiedener Provenienz, oder selbst derselben Provenienz, aber verschiedener Herstellungsweise verschieden verlaufende Zähigkeitstemperaturkurven aufweisen. So sind diese Kurven bei den amerikanischen Schmierölen im allgemeinen weniger steil als bei den russischen[1]). Andererseits sind die Kurven bei Ölen derselben Klasse und derselben Provenienz um so weniger steil, je homogener die Zusammensetzung des Öles; so z. B. habe ich beim Vergleich eines gewöhnlichen Maschinenöls mit einem, bei 50° gleich zähen, Gemische von leichterem Spindelöl mit schwererem Zylinderöl (alle aus demselben Bakuschen Erdöl gewonnen) folgende Werte für spezifische Zähigkeit erhalten:

t°	Maschinenöl	Gemisch v. Spindel- u. Zylinderöl
20	168,0	184,0
30	77,2	88,0
40	42,0	45,4
50	23,4	23,1
60	14,5	14,0
70	9,65	8,94
80	6,74	6,08
90	5,06	4,01
100	4,05	2,74

Ein Schmieröl wird daher um so besser sein, aus je engeren Fraktionen es zusammengestellt worden war, und ein doppelt destilliertes Öl wird dem einfach destillierten stets vorzuziehen sein.

Beim Vermischen zweier Öle verschiedener Zähigkeit entspricht

[1]) Bei niedrigeren Temperaturen müssen allerdings, umgekehrt die Kurven der amerikanischen Öle steiler als die der russischen verlaufen, da die ersteren infolge ihres Paraffingehalts im allgemeinen bei höheren Temperaturen als die letzteren erstarren. In dem niedrigen „Coldtest" liegt eben der wichtigste Vorzug der russischen Spindel- und Maschinenöle vor den amerikanischen; die russischen Maschinenöle erstarren unterhalb —10°, Spindelöle unterhalb —20°; die amerikanischen, je nach dem Grade der Entparaffinierung, bereits von 0° an.

die Zähigkeit des Gemisches nicht dem nach der gewöhnlichen Mischungsregel berechneten Werte, sondern ist stets kleiner. Für die Berechnung der Viskosität solcher Gemische (in Englergraden) hat Pyhälä[1]) die folgende Formel abgeleitet und als der Wirklichkeit ziemlich gut entsprechend gefunden:

$$x = \frac{(m+n)\cdot a\cdot b}{mb+na}\cdot k,$$

wo m und n die Mengen der Bestandteile, a und b deren Viskositäten und k das Verhältnis der spez. Gewichte des Gemisches und des weniger viskosen Bestandteiles bedeuten. Interessant ist auch die Beobachtung von Sherman, Grey und Hammerschlag[2]), wonach die Abweichungen von den nach der Mischungsregel berechneten Werten der Viskosität beim Vermischen der Mineralschmieröle mit vegetabilischen oder animalischen bedeutend kleiner sind, als beim Vermischen nur der Mineralöle unter sich.

Eine sehr interessante, bisher noch sehr wenig untersuchte Frage ist die über den Zusammenhang zwischen der Zähigkeit und der chemischen Zusammensetzung der Schmieröle. Mit Sicherheit kann man nur sagen, daß die Grenzkohlenwasserstoffe eine bedeutend kleinere Zähigkeit besitzen als Naphthene oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit derselben Zahl von C-Atomen oder von derselben Siedetemperatur. So haben Mabery und Mathews[3]) für gleich hochsiedende Fraktionen pennsylvanischen Rohöls folgende Werte gefunden:

Zusammensetzung	Siedepunkt bei 50 mm Hg	Spez. Gewicht	η bei 60° (bezogen zum Wasser von 60°)
C_nH_{2n+2}	294 bis 296°	0,781	10,88
C_nH_{2n-2}	294 „ 296°	0,841	21,23
C_nH_{2n+2}	274 „ 276°	0,775	8,51
C_nH_{2n}	274 „ 276°	0,835	15,63

Merkwürdig klein ist die Zähigkeit des geschmolzenen Paraffins; so habe ich für das russische Paraffin (Schmelzpunkt 56,5°) folgende Werte erhalten:

t^0	58°	60°	80°	100°
Viskosität nach Engler.	1,8	1,64	1,42	1,29

also bereits 1,5° über seinem Schmelzpunkt ist das Paraffin ganz dünnflüssig.

Der Gehalt von Paraffin erniedrigt daher die Zähigkeit von Schmierölen, wie es z. B. folgende Zahlen von Mabery und Mathews zeigen:

---

[1]) Petroleum 7, 267; vgl. auch Schultz, Chem. Rev. 1909, 297.
[2]) J. ind. eng. Chem. 1909, 12.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, 992.

	Siedetemp. bei 50 mm Hg	Spez. Gewicht	η bei 20°
a) Fraktion C_nH_{2n-2}	312 bis 314°	0,868	87,42
b) Dasselbe bis —10° abgekühlt und vom Paraffin abfiltriert. .	—	—	88,16
c) b + 2,35% Paraffin	—	—	82,30

Beim Zusammenschmelzen eines Zylinderöles mit 20% Paraffin fand ich, daß die Viskosität bei 50° von 14,8 auf 5,62 und bei 100° von 2,02 auf 1,66 abgefallen war.

Daß der Übergang einer einfachen in eine Doppelbindung die Zähigkeit im allgemeinen erhöht, folgt auch aus den neuesten Untersuchungen von Dunstan und Hilchitch[1]); so z. B. ist

für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $\eta^{25} = 0{,}006076$
„ $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$ $\eta^{25} = 0{,}011090$.

Andererseits aber scheint es, daß weder die eigentlichen ungesättigten, d. h. eine Doppelbindung enthaltenden, noch die aromatischen oder polyaromatischen Kohlenwasserstoffe die Hauptträger der Zähigkeit von Schmierölen sind. Denn sowohl bei der Behandlung der Schmieröle mit Formalin, wie mit Azeton findet man (vgl. S. 46 und 228), daß die behandelten Öle kleinere Jodzahlen, aber höhere Zähigkeiten als die ursprünglichen besitzen. Diese Unterschiede sind zum Teil sehr bedeutend; so z. B. fand Marcusson, daß die Viskosität eines russischen Maschinenöles nach der Behandlung mit Formalin, obwohl dabei nur 17,1% Formolit ausgeschieden wurden, von $E_{20} = 42{,}5$ auf $E_{20} = 64{,}2$ gestiegen, die Jodzahl dagegen von 5,0 auf 1,4 gefallen war. Da sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Formalin ausfällen lassen, so scheinen diese Resultate darauf hinzudeuten, daß die Hauptträger der Zähigkeit von Mineralschmierölen Naphthene und Polynaphthene (vgl. S. 000) sind. Ich will aber ausdrücklich betonen, daß dieser Schluß nur als ein provisorischer zu gelten hat und noch einer eingehenden weiteren Prüfung bedarf. Denn einerseits ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß die Einwirkung von Formalin in den Marcussonschen Versuchen u. a. auch eine Bildung von viskosen, in Lösung gebliebenen Polymerisationsprodukten (vgl. S. 46) zur Folge gehabt hat. Andererseits hat Marcusson bei der Behandlung derselben Schmieröle mit rauchender Salpetersäure — wobei ja auch eine Ausscheidung von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen stattgefunden hat — eine bedeutende Abnahme der Viskosität (z. B. bei einem russischen Maschinenöl von $E_{20} = 62{,}3$ auf $E_{20} = 48{,}5$) konstatiert; da aber bei dieser Behandlung das Öl viel mehr an seinem Gewicht als mit Formalin verloren hatte, so ist es wiederum möglich, daß hier auch die viskosen Polynaphthene mitangegriffen wurden und die Viskosität der zurückbleibenden Öle aus diesem Grunde

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 929.

abgenommen hat. Man sieht somit, wie wenig die ganze Frage noch aufgeklärt ist.

Bei der Besprechung des Schmiervorganges habe ich mich bisher nur an den Fall der Reibung des rotierenden Zapfens gehalten. Wesentlich dieselben Resultate ergeben sich auch für den Fall, wo ein Körper auf einem anderen hin und her gleitet. Ein neuer Gesichtspunkt kommt dagegen beim Schmieren von Dampfzylindern, besonders beim Arbeiten mit überhitztem Dampf hinzu. Bei den hohen Temperaturen, die in den Dampfzylindern herrschen, sind nämlich alle Schmieröle so dünnflüssig, daß sie sich an geneigten oder gar vertikalen Flächen nur ganz kurze Zeit halten und es zur Ausbildung einer öligen Schicht zwischen dem Kolben und den Zylinderwandungen auf dem Wege der bisher angenommenen Schmierweise gar nicht kommen kann. Die Schmierung der Heißdampfzylinder geschieht daher ganz allgemein so, daß das Öl nicht direkt auf die zu schmierende Fläche, sondern in den strömenden Dampf — meist noch vor dessen Eintritt in den Zylinder — zugeführt wird. Infolge der immer sehr bedeutenden Geschwindigkeit des Dampfes in den Rohrleitungen werden die in den Dampf abfallenden Öltropfen zerstäubt, so daß der Dampf sich mit feinsten Öltröpfchen beladet. Da diese Tröpfchen beim Anprallen an die Zylinderwandungen von diesen festgehalten werden und hier, ohne nach unten abzufließen, um so länger haften bleiben, je feiner sie sind, so bewirkt eine gute Zerstäubung des Öles eine gleichmäßigere Beschmierung des Zylinders. Es folgt daraus, daß für den Schmierwert eines Zylinderöles seine Fähigkeit, im Dampfstrome zu zerstäuben, von größter Wichtigkeit ist. Leider sind die Schmieröle von diesem Gesichtspunkte aus noch sehr wenig untersucht worden[1]). Es scheint, daß die Compoundierung mit vegetabilischen oder animalischen Ölen zur Zerstäubung von Mineralölen viel beträgt; wohl aus dem Grunde, weil sie sich durch den Dampf hydrolysieren lassen und die Hydrolyse, wie jeder an der Grenze zweier Phasen stattfindender chemische Vorgang, die Oberflächenspannung des Öles erniedrigt.

Neben der Zähigkeit (resp. Viskosität) wird gewöhnlich der Flammpunkt als die wichtigste physikalische Konstante der Schmieröle betrachtet. Für eine richtige Beurteilung der Bedeutung dieser Konstante muß man aber zwischen den Spindel-, Maschinen- und dgl. Ölen einerseits, Zylinderölen andererseits unterscheiden. Bei den ersteren, da sie sich bei normaler Arbeit nur relativ wenig erwärmen, muß der Flammpunkt an und für sich überhaupt als ganz belanglos bezeichnet werden. Für die Bewertung dieser Öle kann die Bestimmung des Flammpunktes nur indirekt und insofern von Nutzen sein, als ein höherer Flammpunkt ceteris paribus einer größeren Homogenität des Öles entspricht (vgl. S. 178) und diese wiederum, wie wir schon

---

[1]) Eine Vorrichtung zur Untersuchung der Zerstäubungsfähigkeit von Schmierölen hat auf dem II. Internat. Petroleum-Kongreß in Liège Tayart vorgeschlagen, leider aber keine Versuchsresultate mitgeteilt.

wissen, einen weniger steilen Verlauf der Zähigkeitstemperaturkurve zur Folge hat.

Die größte Bedeutung kommt dagegen dem Flammpunkte bei der Bewertung von Zylinderölen zu, da mit steigenden Flammpunkten die Verdampfbarkeit der Öle im allgemeinen abnimmt. Ganz strenge ist diese Abhängigkeit allerdings nicht, und bei nicht allzugroßen Unterschieden der Flammpunkte kann ein Öl mit dem niedrigeren Flammpunkte langsamer als ein anderes mit dem höheren verdampfen. So fanden Archbutt und Deeley[1]) bei einstündigem Erhitzen auf 370° F bei vier verschiedenen amerikanischen Zylinderölen folgende Gewichtsverluste:

	I	II	III	IV
Flammpunkt in geschlossenem Gefäß in F°	372	358	356	346
Gewichtsverlust nach 1 Stunde bei 370° F in %	9,1	45,2	18,9	26,7

Das Öl Nr. II hatte somit viel mehr, als es seinem Flammpunkte im Vergleich zu den anderen Ölen entsprechen würde, durch Verdampfung verloren.

Im allgemeinen kann man immerhin — besonders da die direkte Bestimmung der Verdampfbarkeit viel zeitraubender ist — den Flammpunkt als einen genügenden Anhaltspunkt zur Bestimmung der Verdampfungsfähigkeit des Schmieröles betrachten. Daß aber eine einigermaßen bedeutende Verdampfbarkeit des Schmieröles bei der Arbeitstemperatur schon deshalb unerwünscht ist, weil die verdampfenden Anteile für die Schmierung verloren gehen, ist ohne weiteres klar. Auch kann eine starke Verdampfung des Schmieröls, indem sich das zurückbleibende Öl entsprechend verdickt, zur Bildung von sog. Rückständen viel beitragen.

Von einem anderen Standpunkte aus wiederum muß die Bedeutung des Flammpunkts bei den zur Schmierung von Gasmotorenzylindern bestimmten Ölen beurteilt werden. In diesen Maschinen werden nämlich bei jeder Explosion so hohe Temperaturen (über 1000°) entwickelt, daß jedes Schmieröl dabei nicht nur verdampft, sondern auch mitverbrannt wird. Ein sehr hoher Flammpunkt kann daher in diesem Falle von keinem Nutzen sein. Nun lassen sich die ganz schweren, hochentflammbaren Öle weniger vollständig als die leichteren verbrennen; sie bilden leicht harte Rückstände, verrußen Zylinderwandungen, Kanäle usw. Aus diesem Grunde muß ein zu hoher Flammpunkt bei den Gasmotorenölen nicht nur unnütz, sondern direkt als nachteilig angesehen werden, und für den bezeichneten Zweck eignen sich am besten Schmieröle mit einem Flammpunkt von ca. 180 bis 200°.

Es bleibt noch einiges über die Bildung von sog. „Rückständen" zu sagen. Als Rückstände bezeichnet man pechartige, mehr oder weniger harte, manchmal auch sandige oder gallertartige Massen, die

[1]) Lubrication and the Lubricants **1909**, 310.

sich beim Schmieren in den Dampfzylindern, Schiebern, Kompressorzylindern u. dgl. ansammeln. Die Hauptursache solcher Rückstandsbildung liegt in der oxydativen Polymerisation der Schmieröle. Im Wasserdampfe ist stets, wenn auch nur in kleinen Mengen, freier Sauerstoff enthalten, und bei den hohen hier in Betracht kommenden Temperaturen ist die Oxydationsfähigkeit der Schmieröle so groß, daß schon Spuren Sauerstoff genügen, um den Oxydationsvorgang einzuleiten. Die ausschlaggebende Rolle des Sauerstoffgehalts des Wasserdampfes für die Bildung von Rückständen erhellt sehr prägnant aus folgenden Versuchen Schreibers[1]). Ein und dasselbe Zylinderöl (Flammpunkt 318°) wurde unter denselben Bedingungen während 24 Stunden bei 280° erhitzt, und zwar 1. im Luftstrome, 2. im Wasserdampfstrome, 3. im Strome von Kohlensäure, die 0,25% Sauerstoff enthielt. Im ersten Falle verdickte sich das Öl zu einer festen, pergamentartigen Masse mit einem Gehalt von 15,1% benzinunlöslichen und 13,53% benzolunlöslichen Asphalts; im zweiten war das Öl ganz flüssig geblieben, löste sich in Benzol vollständig auf und hinterließ in Benzin nur 0,09% des unlöslichen; im dritten schließlich haben sich 0,92% des benzinunlöslichen und 0,23% des benzolunlöslichen Asphalts gebildet.

Der Chemismus der Rückstandsbildung durch Asphaltisierung steht wohl dem oben (S. 31 ff.) besprochenen Vorgange der Luftoxydation von Erdölen sehr nahe. Interessant ist immerhin zu notieren, daß während bei der Asphaltbildung aus Rohölen nach den oben mitgeteilten Versuchen von Mabery und Beyerley der Sauerstoff von den sich kondensierenden Molekülen nicht aufgenommen wird, hier wohl eine solche Aufnahme stattfindet, wie es z. B. aus folgender interessanter, von Holde[2]) ausgeführten Analyse eines Rückstandes (aus einem Luftkompressorzylinder) zu ersehen ist:

	% C	% H	% O (a.d. Differ.)	% S	% Asche
Ursprüngliches Öl	83,9	13,4	2,52	0,18	Spuren
In Benzin löslicher Teil des Rückstandes (51%) .	82,6	13,1	4,1	—	Desgl.
Nur in Benzol löslicher Teil des Rückstandes . . .	82,5	12,8	4,57	0,13	Desgl.
In Benzin und in Benzol unlöslicher Teil:					
a) des aus harten u. weichen Teilen gemischten Rückstandes	70,2	7,5	> 15	0,54	—
b) der harten Masse des Rückstandes	6,74	7,1	> 20	0,63	4,05*

* hauptsächlich Eisenoxyd mit wenig Gangart.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1910**, 99.
[2]) Untersuchung der Mineralöle und Fette **1909**, 196.

Ob bei der Rückstandsbildung auch ein mechanischer Angriff des Metalls der Zylinderwandungen durch das (eventuell sich oxydierende) Schmieröl mit im Spiele ist, ist mit Sicherheit nicht zu sagen. Nach meinen Erfahrungen ist dies nicht der Fall; denn selbst in Rückständen, die beim Schmieren von Heißdampfzylindern mit compoundierten Ölen erhalten wurden, habe ich nur sehr wenig Asche und noch weniger freier, resp. zu Seifen gebundener Säuren finden können; so z. B. hat ein solcher Rückstand folgendes ergeben:

Löslich in Benzin	39,8 %
Löslich nur in Benzol	7,7 „
Asche (hauptsächlich Fe_2O_3)	0,24 „
Freie Säuren	0,0 „
Gebundene Säuren (mit S.-Z. 46) . . .	0,08 „

Der geringe Eisengehalt stammt hier somit wesentlich von mechanischer Abreibung der Zylinderwandungen. Dagegen erwähnt Holde[1]), in abgearbeiteten Zylinderölen viel freie Säure und Eisenseifen gefunden zu haben.

Die Abhängigkeit der Rückstandsbildung von der chemischen Zusammensetzung der Schmieröle ist noch sehr wenig untersucht worden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß im allgemeinen die Neigung zur Rückstandsbildung mit dem Gehalt des Öls an ungesättigten, asphalt- und harzartigen Verbindungen u. dgl. steigt, und daß jedenfalls von verschiedenen, aus demselben Destillat durch verschieden weitgehende Raffination hergestellten Ölen das am besten raffinierte die kleinste Menge Rückstand ergeben wird. Hat man aber Öle verschiedener Provenienz vor sich, so braucht die Fähigkeit zur Rückstandsbildung durchaus nicht mit dem Asphaltgehalt u. dgl. gleichen Schritt zu halten. Sehr instruktiv in dieser Beziehung ist die folgende für fünf verschiedene Zylinderöle zusammengestellte Tabelle von Schreiber:

	Spez. Gewicht	E_{150}	Flammpunkt offen	Brennpunkt	Asphalt unlöslich in		Veränderungen nach 16 stünd. Erhitzen im Luftstrom			
					Benzin %	Alkoh.-Äther (1:2) %	bei	Gew.-Verl. %	unlöslich in Benzin %	unlöslich in Benzol %
Öl Nr. 1	0,904	2,05	317°	362°	0,16	1,07	250°	13,6	10,8	d. größte Teil
„ „ 2	0,905	2,30	331°	372°	0,04	0,54	250°	8,78	5,13	4,04
„ „ 3	0,906	2,34	338°	382°	0,05	1,59	280°	1,15	1,26	1,02
„ „ 4	0,916	2,34	319°	374°	0,64	1,65	280°	3,66	1,84	1,46
„ „ 5	0,908	2,51	332°	378°	0,05	2,29	280°	1,35	1,28	0,98

Das erste Öl wurde nach dem Erhitzen ganz fest und pergamentartig, das zweite sehr zähe, teigartig, die übrigen drei blieben flüssig ohne merkliche Veränderung.

[1]) Bericht des K. Materialprüfungsamtes für das Jahr 1909, vgl. Mitteilungen 1910, 438.

In vielen Fällen kommt die Rückstandsbildung nicht durch Asphaltisierung des Schmieröles, sondern durch rein äußerliche, nicht in der chemischen Veränderung des Öles liegenden Ursache zustande. Besonders häufig trifft man derartige Rückstände in den Zylindern der mit hoch überhitztem Dampf arbeitenden Maschinen, und sehr charakteristisch für sie ist ein sehr großer Aschengehalt, wobei die Asche hauptsächlich aus magnetischem Eisenoxyd besteht. Die Bildungsweise solcher Rückstände ist durch Worral und Southcombe[1]) klargelegt worden; sie zeigten, daß den Anstoß dazu die Partikelchen des magnetischen Eisenoxyds geben, die in den Dampfrohrleitungen durch Einwirkung des hochüberhitzten Dampfes auf das Eisen entstehen und sich durch den Dampfstrom in den Zylinder mitreißen lassen; hier werden diese Partikelchen durch das — infolge partieller Verdampfung verdickte — Schmieröl zu einer ölig-sandigen Masse zementiert; in einem derartigen von ihnen untersuchten Rückstande haben Worral und Southcombe, neben 13,5% organischer Stoffe, 86,5% magnetischen Eisenoxyds gefunden.

Ähnlicherweise wird die Rückstandsbildung in den Gaskraftmaschinen durch den Luftstaub gefördert, worauf Loebell[2]) aufmerksam gemacht hat, indem er zeigte, daß solche Rückstände stets freie und gebundene Kieselsäure enthalten.

Auch die Speisung des Dampfkessels mit sehr hartem Wasser kann, beim Arbeiten mit gesättigtem Dampf, infolge des Mitreißens von Wassertröpfchen und Ablagerung von Salzen im Dampfzylinder, eine Rückstandsbildung zur Folge haben, die sonst nicht eintreten würde. So z. B. habe ich bei der Untersuchung eines derartigen Rückstandes 39,36% Asche, hauptsächlich aus $CaSO_4$ und CaO bestehend, erhalten, und bei weiterer Nachforschung ergab sich, daß das Speisewasser nichts taugte, das Öl aber an der Rückstandsbildung gar keine Schuld trug.

Viel weniger intensiv als bei den einer starken Erhitzung ausgesetzten Zylinderölen sind die chemischen Veränderungen bei den Spindel-, Maschinen- u. dgl., nur bei relativ niedrigen Temperaturen arbeitenden Ölen. Immerhin kann auch hier eine Verharzung stattfinden, die dann zu verschiedenen Betriebsstörungen führen kann. Daß diese Verharzung nicht nur durch mangelhafte Säureraffination, sondern auch durch Gegenwart von selbst sehr kleinen Mengen Alkali, resp. Seifen, also durch schlechtes Auswaschen des Öles befördert wird, läßt sich z. B. aus folgenden Versuchen von Letchford[3]) schließen: ein Spindelöldestillat gab nach 75stündigem Erhitzen bei 95 bis 98° 0,56% benzinunlöslichen Asphalts; dasselbe Destillat, nach üblicher Reinigung und gutem Auswaschen, konnte derselben Behandlung ohne jegliche Asphaltbildung ausgesetzt werden; nachdem schließlich das gereinigte Öl mit einer Spur Ätzkali versetzt wurde, betrug die Asphaltbildung nach dem gleichen Erhitzen 0,91%.

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. **1908**, 308.
[2]) Chem.-Ztg. **1911**, 496.
[3]) Seifensiederztg. **1908**, Nr. 42.

	Spez. Gewicht	Flammpunkt		Viskosität nach Engler			Cold-Test
		offen	nach M.-P.	20°	50°	100°	
Spindelöle:							
amerikanisches (Extra Spindle)	0,895	186°	179°	—	2,0	—	bei 0° Paraffinausscheidung
deutsches	890—895	145—150°	—	3,2—3,6	—	—	unter — 20°
russisches, leichtes	890—895	170—180°	ca. 160°	ca. 7	2,0—2,2	—	unter — 20°
„ schweres	895—900	180—195°	170—180°	ca. 12,5	ca. 3	ca. 1,35	unter — 15°
galizisches, leichtes	880—885	155—165°	—	3,5—4,5	—	—	— 1 bis + 1°
„ schweres	900—902	185—195°	—	11,5—12,5	—	—	— 1 bis + 1°
Maschinenöle:							
amerikanisches, Special red engine	942	201°	187°	—	7,0	—	— 15°
„ Amber filtered	881	229°	219°	—	9,2	—	bei 0° trübe
deutsches	915—920	190—195°	—	—	5—5,5	—	—
russisches	905—912	200—220°	190—200°	ca. 45	6,5—7	ca. 1,7	unter — 10°
galizisches, leichtes	907—911	195—205°	—	—	4—4,2	—	— 1 bis + 1°
„ schweres	914—918	215—220°	—	—	6,5—7	—	—
Zylinderöle:							
amerikanisches (Valvoline AA)	888	245°	—	—	—	3,13	—
„ (Dark Special)	900	305°	—	—	35	5,0	—
„	905	350°	—	—	—	6,9	—
russisches, leichtes	912—920	230—250°	210—225°	ca. 125	ca. 14,5	2,0—2,2	—
„ Viskosin 5 (Nobel)	ca. 920	260—280°	—	—	ca. 45	5—6	—
„ „ 10 („)	ca. 930	330—340°	—	—	—	ca. 10	—
galizisches	945—950	250—255°	—	—	20—25	2,5—3,8	— 6 bis + 1°

Eine andere Veränderung, die nach einer längerer Arbeit in Spindel-, Maschinen- u. dgl. Ölen auftritt, ist die Entstehung von freien Säuren und, als Folge davon, die Bildung von Seifen durch den Angriff des Lagermetalls. Auch dieser Prozeß wird, wie oben (S. 29) ausführlich auseinandergesetzt, durch Gegenwart von Alkali — also auch durch schlechtes Auswaschen der alkalischen Seifen bei der Raffination — bedeutend beschleunigt; auch Gegenwart von Feuchtigkeit ist der Säurebildung und der Einwirkung der Säuren auf das Lagermetall günstig, weshalb sich die genannten Veränderungen besonders leicht beim Schmieren von Dampfturbinen zeigen.

Um das Kapitel über Schmieröle zu schließen, will ich noch die Eigenschaften einiger typischen Öle verschiedener Provenienz in einer Tabelle zusammenfassen (s. Seite 267).

4. Paraffin.

Die Fabrikation von Paraffin nimmt in der Erdölindustrie insofern eine Sonderstellung ein, als sie, neben Destillation und Raffination, noch ganz eigenartige, die Ausscheidung der öligen und leichtschmelzenden Anteile bezweckende Prozesse einschließt. Über die Destillation der paraffinhaltigen Öle und Umwandlung des „amorphen" in kristallinisches Paraffin ist bereits oben die Rede gewesen. Das Paraffinöl wird durch Abkühlen auf entsprechende Temperaturen zur Kristallisation gebracht, die Paraffinkristalle in Filterpressen (eventuell auch noch in hydraulischen Pressen) vom Öl getrennt, die Paraffinkuchen dem sog. Schwitzprozeß unterworfen, d. h. in geeigneten Apparaten mehr oder weniger lange Zeit bei solchen Temperaturen erwärmt, bei denen die öligen und niedrig schmelzenden Anteile allmählich aus der Kristallmasse durch- und heraussickern. Da diese Prozesse theoretisch noch kaum studiert worden sind — wenigstens in der Literatur darüber nichts Wesentliches zu finden ist[1]) — liegt eine nähere Beschreibung derselben außerhalb des Planes dieses Buches.

---

[1]) Zu nennen wäre hier nur die Arbeit von Pyhälä über „die nadelförmigen Paraffinkristalle und ihre Bedeutung für das schottische Schwitzverfahren" (Petroleum 4, 1396). Wie der Verfasser ausführt, ist die Bildung von blättrigen Kristallen für das Schwitzen von Paraffin außerordentlich schädlich, kann sogar unter Umständen das Verfahren undurchführbar machen. Die in Blättchen kristallisierende Masse bildet nämlich beim schnellen Abkühlen in Trögen eine homogene Masse, die beim Schwitzen durchweg weich und schmierig wird; beim langsamen Kühlen bilden sich schöne große Blätter, die sich aber horizontal legen und von den umhüllenden öligen Bestandteilen stark angegriffen werden; das Schwitzen dauert daher sehr lange (2 bis 3 Wochen) und ergibt trotzdem nicht ganz reines Paraffin. Wird dagegen die Kristallisation richtig durchgeführt, so bilden sich 15 bis 20 mm lange und 0,5 bis 1 mm dicke, blendend weiße Paraffinnadeln, die die ganze Masse des Kuchens durchdringen, während die Zwischenräume mit erstarrtem Öl und Weichparaffin erfüllt sind; diefe fließen dann beim Schwitzen leicht heraus, und das fertige Produkt ist vollkommen weiß und transparent. Leider aber hat Pyhälä gerade die wichtigste und auch theoretisch interessanteste Frage über die Bedingungen der Kristallisation unerörtert gelassen.

Die Eigenschaft, die bei den meisten Verwendungen des Paraffins in erster Linie in Betracht kommt, ist sein Schmelz-, resp. Erstarrungspunkt. Die Bedeutung dieser Konstante ist hier um so größer, als sie nicht nur die Temperatur anzeigt, bei der eben das Paraffin schmilzt, sondern auch die Konsistenz des Paraffins bei viel niedrigeren Temperaturen bestimmt. Die niedrig (um 40° herum) schmelzenden Paraffine sind nämlich bei Zimmertemperatur viel weicher und plastischer als die über 50° schmelzenden, welch letztere z. T. so hart sind, daß sie beim Anklopfen einen hellen Klang erzeugen. Man unterscheidet daher zwei Haupttypen von Paraffinen: Weich- und Hartparaffine, und da für viele Verwendungen (vor allem für die Kerzenindustrie, Papierimprägnierung u. a.) nur die letzteren sich eignen, wird der Wert eines Paraffins ceteris paribus um so höher bemessen, bei je höherer Temperatur es schmilzt.

Nun ist der Schmelzpunkt bei Paraffinen, als Gemischen von vielen chemischen Körpern, kein so einfacher Begriff wie bei einem einzelnen reinen Individuum. Im letzteren Falle bedeutet der Schmelzpunkt die Temperatur, bei der einerseits — bei Wärmezufuhr — die ganze Masse des festen Körpers schmilzt, andererseits — bei Wärmeabnahme — die ganze Menge des verflüssigten Körpers erstarrt. Bei Gemischen zweier oder mehrerer Körper ist aber ein solches isotherme Schmelzen, resp. Erstarren bekanntlich nur in zwei Fällen möglich: 1. bei sog. eutektischen Gemischen, d. h. solchen Gemischen von ganz bestimmter Zusammensetzung, deren Bestandteile bei der betreffenden Temperatur gleichzeitig schmelzen, resp. nebeneinander erstarren; 2. bei Gemischen isomorpher und zugleich chemisch nahe verwandter Stoffe, wobei die Komponenten beim Erstarren als isomorphe Mischungen (oder gegenseitige feste Lösungen) ausgeschieden werden. Ist aber weder das eine, noch das andere der Fall, so verliert der Begriff des Schmelzpunktes seine Eindeutigkeit, weil das Schmelzen (resp. das Erstarren) der ganzen Masse nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines mehr oder weniger weiten Intervalls vor sich geht und es nur durch Konvention bestimmt werden kann, welcher Punkt dieses Intervalls als die Schmelztemperatur zu gelten hat. So z. B. wird als Erstarrungs- (Gefrier-) punkt der Lösungen diejenige Temperatur angenommen, bei der die erste Ausscheidung des Lösungsmittels in festem Zustande stattfindet, obwohl die ganze übrige Masse der Lösung dabei noch flüssig bleibt.

Das Schmelzen und Erstarren von Paraffin nimmt nun eine eigenartige Stellung ein. Die einzelnen, das „Paraffin" bildenden Individuen gehören alle zu der normalen Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe an und sind höchstwahrscheinlich unter sich isomorph. Es ist daher von vornherein anzunehmen, daß beim Erstarren des geschmolzenen Paraffins nicht einzelne reine Individua, sondern deren isomorphe Gemische (feste Lösungen) ausgeschieden werden. Andererseits aber ist die Zahl der chemischen Komponenten des gewöhnlichen Paraffins so groß, daß es nicht zu erwarten ist, daß sie alle gleichzeitig zu einer

festen Lösung erstarren. Man wird es daher von vornherein als wahrscheinlich betrachten, daß beim Erstarren von Paraffin verschiedene feste Lösungen nacheinander zur Ausscheidung gelangen, so daß das Erstarren oder Schmelzen des Paraffins nicht bei einer bestimmten, konstant bleibenden Temperatur, sondern innerhalb eines, je nach dem Grade der Homogenität des Paraffins mehr oder weniger engen, Temperaturintervalls vor sich geht. Diese Veraussetzung wird nun durch die Erfahrung vollauf bestätigt, und man sieht sich daher gezwungen, den Begriff des Schmelz- (resp. Erstarrungs-)punktes für das Paraffin durch irgendeine Konvention festzulegen. Am zweckmäßigsten hat sich der Vorschlag erwiesen, die Erstarrungstemperatur durch Beobachtung der Zeit-Abkühlungskurve zu bestimmen. Wenn man nämlich die Temperaturen eines geschmolzenen und in einem gut isolierten Gefäß[1]) sich selbst überlassenen Paraffins z. B. jede Minute abliest, so findet man, daß, sobald die erste Ausscheidung von festem Paraffin stattgefunden hat, die Temperatur langsamer als bis dahin abzunehmen beginnt; die Ursache davon ist das Freiwerden der latenten Schmelzwärme des erstarrenden Paraffins. Dann sieht man gewöhnlich die Temperatur während einer mehr oder weniger langen Zeit ziemlich konstant bleiben, wonach wieder ein langsames und dann ein schnelleres Abfallen der Temperatur folgt. Da nun das Stehenbleiben resp. der langsamste Abfall der Temperatur der Erstarrung der Hauptmasse des Paraffins entspricht, so ist man übereingekommen, diese Temperatur als den Erstarrungs- (resp. auch als Schmelz)punkt des Paraffins zu bezeichnen. Es muß aber durchaus nicht vergessen werden, daß dieser Punkt nur das Erstarren (resp. Schmelzen) der Hauptfraktion, nicht aber der Gesamtmasse des Paraffins angibt, daß ein Teil des Paraffins bereits oberhalb dieser Temperatur fest wird, ein anderer dagegen auch unterhalb derselben noch flüssig bleibt, und daß man streng genommen, nur von einem Erstarrungs-, resp. Schmelzbereich, nicht aber von Erstarrungs-, resp. Schmelzpunkt des Paraffins sprechen kann. Bei wiederholten Bestimmungen des „Erstarrungspunktes" mit einer und derselben Paraffinschmelze kann man daher, je nach der Arbeitsweise, bis um 0,3° differierende Werte finden. Um so interessanter ist die von Graefe gemachte Erfahrung, daß der „Schmelzpunkt" einer aus Weich- und Hartparaffin hergestellten Mischung mit dem nach der gewöhnlichen arithmetischen Mischungsregel aus den Schmelzpunkten der beiden Bestandteile berechneten gut übereinstimmt.

Das Bestreben, den Schmelzpunkt des Paraffins möglichst zu erhöhen, hat einige Verfahren ins Leben gerufen, die dieses Ziel durch Zusatz verschiedener Ingredienzien zum Paraffin zu erreichen suchen. Das interessanteste dieser Verfahren ist dasjenige von Liebreich[2]),

[1]) Als sehr zweckmäßig hat sich der kleine, von Shukoff vorgeschlagene Apparat erwiesen, worin die Wärmeisolation mittels des Dewarschen evakuierten Hohlmantels bewirkt wird.

[2]) D. R. P. 136917.

wonach das Paraffin mit einem Fettsäureamid oder Anilid versetzt wird; der Schmelzpunkt eines Weichparaffins soll z. B. nach Zusatz von 10% Stearinsäureanilid von 40 bis 42° auf etwa 70° steigen. Eine eingehende Untersuchung von Graefe[1]) hat aber gezeigt, daß die Sache nicht so einfach ist, wie man aus den Schmelzpunktbestimmungen in der Kapillare oder nach einer anderen optischen Methode schließen könnte. Wenn man nämlich den Erstarrungspunkt eines mit 10% Stearinsäureanilid versetzten Paraffins (Schmelzpunkt 50,6°) nach der Shukoffschen Methode bestimmt, so findet man zwei Haltepunkte: bei 70,4° und bei 50,6°. Der erste erklärt sich auf die Weise, daß das Anilid sich bei höheren Temperaturen in geschmolzenem Paraffin auflöst, beim Abkühlen aber sich wieder ausscheidet — und der Haltepunkt bei 70,4° entspricht eben dieser Ausscheidung des Anilids. Das Paraffin selbst bleibt dagegen auch noch weiter flüssig und erstarrt erst bei der Temperatur von 50,6°, die eben seine Erstarrungstemperatur auch in reinem Zustande ist. In der Tat könnte das Anilid den Schmelzpunkt von Paraffin nur in dem Falle erhöhen, wenn es mit ihm eine feste Lösung bilden würde; dieses ist aber nicht der Fall, da man unter Mikroskop in dem mit Anilid verschmolzenen Paraffin, nach Auswaschen des Paraffins mit Benzol, deutliche Anilidkristalle sieht; auch konnte Graefe aus einer scheinbar (nach der Kapillarmethode) bei 70° schmelzender Komposition von Weichparaffin (Schmelzpunkt 42°) und 10% Anilid schon bei 50° fast 90% Paraffin auspressen, während ca. 10% fast reinen Anilids zurückgeblieben waren. Der Umstand, daß man bei der Bestimmung in der Kapillare u. dgl. für die in Rede stehenden Kompositionen viel höhere Schmelzpunkte findet, erklärt sich daher, daß das Anilid bei der Schmelztemperatur des Paraffins noch fest bleibt und ein netzartiges Gemisch bildet, dessen Maschen das schmelzende Paraffin ausfüllt. Dieser Umstand erklärt auch, warum ein mit Anilid versetztes Paraffin im praktischen Gebrauche sich so verhält, wie wenn sein Schmelzpunkt tatsächlich erhöht worden wäre; denn das feste Anilidgerüst verleiht dem Paraffin einen Halt und Festigkeit noch bei einer Temperatur, bei der das Paraffin selbst bereits ganz erweichen würde. Allerdings entspricht dieser Einfluß von Anilid quantitativ bei weitem nicht dem, was man nach der scheinbaren Schmelzpunkterhöhung erwarten würde; so fand Gräefe, daß Kerzen aus einem mit 10% Anilid versetzten Weichparaffin (Schmelzpunkt 42°) die Biegeprobe zwar viel besser als solche aus diesem Paraffin allein, aber etwas schlechter als Kerzen aus reinem Hartparaffin aushielten, obwohl der Schmelzpunkt des letzteren nur 53°, der scheinbare Schmelzpunkt der Komposition aber ca. 70° betrug.

Der neben dem Schmelzpunkte zweite wichtige Faktor bei der Bewertung von Paraffin ist sein Aussehen, worunter nicht nur die Farbe,

---

1) Chem.-Ztg. **1904**, 1144; **1907**, 100; vgl. auch Spiegel, Chem.-Ztg. **1906**, 1235.

sondern auch der Grad der Durchsichtigkeit zu verstehen ist. Zwei im geschmolzenen Zustande bis zum gleichen Grade entfärbte Paraffine können nämlich nach Erstarren ganz verschieden aussehen: das eine durchscheinend, in dünnen Schichten transparent, das andere opak bis milchig. Der Grund des opaken Aussehens des Paraffins liegt nach den Versuchen von Mittler und Lichtenstern[1]) in einem zu großen Ölgehalt. Sie haben z. B. beim Verschmelzen eines transparenten Paraffins (Schmelzpunkt 57°) mit verschiedenen Mengen eines raffinierten Paraffinöls folgende Resultate erhalten:

% des zugesetzten Öls:	Aussehen des Paraffins:
0,25	transparent
0,5	wenig fleckig
1	fleckig
3	milchig.

Beim Verschmelzen desselben Paraffins mit gleichem Gewicht eines transparenten Weichparaffins vom Schmelzpunkt 42° konnte dagegen keine Veränderung der Transparenz beobachtet werden, was gegen die von verschiedenen Autoren ausgesprochene Meinung spricht, wonach der Grund des opaken Aussehens in der Zusammensetzung des Paraffins aus Kohlenwasserstoffen von sehr verschiedenen Schmelzpunkten liege. Es ist übrigens zu bemerken, daß nach neueren Versuchen von L. Singer[2]) auch transparente Paraffine bis 3% Öl enthalten können.

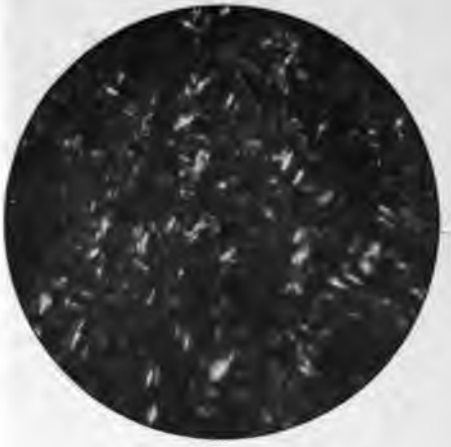
5. Vaseline.

Vaseline sind salbenartige, gewöhnlich bei 35 bis 40° schmelzende Gemische von festen Paraffinkohlenwasserstoffen und Mineralölen. Nach der Herstellungsweise unterscheidet man natürliche und künstliche, nach dem Verwendungszweck pharmazeutische und technische Vaseline. Die natürlichen Vaseline werden aus paraffinhaltigen Erdölen selbst gewonnen und stellen bis zur bestimmten Konsistenz eingedickte und entsprechend gereinigte Rückstände vor. Die Kunstvaseline erhält man durch Verschmelzen von Paraffin oder Zeresin mit entsprechend gereinigten Mineralölen.

Die wichtigsten Anforderungen, die an Vaseline gestellt werden, betreffen ihre Konsistenz (für pharmazeutische Vaseline ist auch ein hoher Raffinationsgrad von wesentlicher Bedeutung, worüber aber weiter nichts Besonderes zu sagen ist). Ein gutes Vaselin muß ganz homogen, transparent und nicht körnig aussehen, sich leicht in Faden ziehen lassen, bei längerem Aufbewahren, selbst in mäßiger Wärme, kein Öl ausscheiden; beim Zerreiben zwischen den Fingern muß es nicht dünnflüssig werden, sondern eine gewisse „Fettigkeit" und „Schlüpfrig-

[1]) Chem. Rev. **1906**, 104.
[2]) Petroleum **4**, 1038.

Spezielles Kunstvaselin.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.



Russisches Naturvaselin.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.

Kunstvaselin.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 50.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

keit" behalten. Im allgemeinen findet man alle diese Eigenschaften bei natürlichen Vaselinen, während sie den künstlichen fehlen. Man pflegt zur Erklärung solcher Verschiedenheit beider Vaselinarten anzunehmen, daß die festen Paraffinkohlenwasserstoffe der Naturvaseline in amorphem, in Kunstvaselinen dagegen in krystallinischem Zustande enthalten seien. Ich habe schon oben (S. 140) Gelegenheit gehabt, diese Auffassung als unrichtig zu bezeichnen. Hier will ich nur noch drei mikrophotographische (im polarisierten Lichte mit gekreuzten Nikols gemachte) Aufnahmen reproduzieren, die, wie ich glaube, besonders überzeugend dafür sprechen, daß die Verschiedenheit der Konsistenz der Natur- und Kunstvaseline nur durch die Verschiedenheit ihrer öligen Anteile und — als Folge davon — verschiedenartige Kristallausbildung, nicht aber durch Umwandlung des amorphen Protoparaffins in das kristallinische Pyroparaffin bedingt wird. Die Aufnahme 1 zeigt ein Naturvaselin; die Aufnahme 2 ein Kunstvaselin aus Paraffin und einem gereinigten Zylinderöl hergestellt; die Aufnahme 3 ebenfalls ein Kunstvaselin, und zwar mit derselben Proportion deselben Paraffins erhalten; der ölige Anteil bestand aber in diesem Falle nicht aus einem Destillat, sondern aus einem entsprechend eingedickten, asphaltreichen Rohöl. Dieses zweite Kunstvaselin war nicht nur in seinem mikroskopischen Bilde dem natürlichen ähnlich, sondern sah auch ganz homogen aus und ließ sich in Faden ziehen, während das mit Zylinderöl hergestellte ein körniges Aussehen hatte und keinen Faden gab.

Man sieht somit, daß verschiedene Kunstvaseline sehr verschiedene Konsistenz haben können. Die aus Zeresin und zähen Ölen hergestellten sind homogener und kommen den natürlichen näher als die aus Paraffin und dünnflüssigeren Ölen erhaltenen. Da aber die ersteren bedeutend teurer zu stehen kommen, so sind die künstlichen Vaseline des Handels meist von den natürlichen sehr verschieden und schon auf den ersten Blick leicht zu erkennen.

Aber auch bei Naturvaselinen ist die Konsistenz nicht bei allen die gleiche, und z. B. sind die amerikanischen homogener und glänzender, geben auch bessere Fäden als die russischen. Worin die Ursache dieses Unterschieds liegt, ist schwer zu sagen. Während die Inhomogenität der künstlichen Vaseline, in Gegensatz zu den natürlichen, einer viel stärkeren Ausbildung der Paraffinkristalle zugeschrieben werden muß, scheint dieses Moment hier abzufallen. Denn obwohl die mikroskopischen Bilder der amerikanischen und russischen Naturvaseline etwas verschieden aussehen (indem nur in den letzteren sternförmige Kristallverfilzungen vorkommen), sind die Paraffinkristalle in diesen und jenen gleich fein und zart. Um die Eventualität zu prüfen, ob nicht das amerikanische Vaselin seine „amorphere" Konsistenz einem Gehalt an wachsartigen Stoffen verdanke, ließ ich die Verseifungszahlen eines amerikanischen und eines russischen Vaselins bestimmen, wobei aber wesentlich derselbe Wert — 0,1 mg KOH pro 1 g — gefunden wurde. Sehr verschieden erwiesen sich dagegen die Jodzahlen: 3,5 beim

amerikanischen und nur 0,55 beim russischen; dies spricht dafür, daß die Verschiedenheit der Konsistenz durch die öligen Bestandteile der Vaseline bedingt wird.

Neben verschiedener Konsistenz sieht man gewöhnlich einen wesentlichen Unterschied zwischen natürlichen und künstlichen Vaselinen in ihrem Verhalten beim Schmelzen, worauf zuerst Engler und Böhm[1]) hingewiesen haben. Künstliches Vaselin soll nämlich beim Erwärmen plötzlicher aus der breiigen in die flüssige Form übergehen und vor der Verflüssigung bedeutend dickere, nach der Verflüssigung dünnere Konsistenz als Naturvaselin haben. Zur Bekräftigung dieser Ansicht wird gewöhnlich folgende kleine Tabelle von Engler und Böhm zitiert:

Viskosität bei	45°	50°	80°	100°
Natürliches amer. Vaselin	4,8	3,7	2,1	1,6
Künstliches Vaselin . . .	läuft nicht aus	läuft nicht aus	1,5	1,2

Demgegenüber muß aber folgendes bemerkt werden. Erstens braucht nicht jedes künstliche Vaselin nach dem Schmelzen dünnflüssiger als ein Naturvaselin zu werden, sondern hängt sein Flüssigkeitsgrad natürlich von der Zähigkeit des zu seiner Herstellung genommenen Mineralöls ab. Zweitens sind verschiedene Naturvaseline auch in ihrem Verhalten beim Schmelzen sehr verschieden, und das russische z. B. steht in dieser Beziehung den künstlichen näher als den amerikanischen Naturvaselinen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	Schmelzpkt. nach Ubbelohde	bei 40°	Viskosität nach Engler 41°	45°	60°	80°	100°
Amerikanisches natürl. Vaselin	36°	Läuft nur tropfenweise aus	31,5	11,4	5,14	2,94	2,07
Russisches natürl. Vaselin	39°	Läuft nur tropfenweise aus	30,5	8,12	3,56	2,20	1,72
Künstliches Vaselin Nr. 1	39°	40,0		7,00	3,84	2,24	1,66
Künstliches Vaselin Nr. 2	39°	50,7		25,7	11,0	5,02	2,76

Man sieht somit, daß beim amerikanischen Naturvaselin zwischen dem nach Ubbelohde bestimmten Tropfpunkt und dem Beginn des eigentlichen Flüssigwerdens ein Intervall von 5°, beim russischen Naturvaselin ein solcher von nur 2° vorhanden ist, während die künstlichen Vaseline bereits 1° oberhalb ihres Tropfpunktes aus dem Englerschen Apparat ziemlich frei ausfließen.

Der Gehalt der Naturvaseline an festen Paraffinkohlenwasserstoffen ist nicht hoch. Durch Auflösen in Äther und Fällen mit Äthylalkohol haben Engler und Böhm ein galizisches Naturvaselin (vom Schmelzpunkt 30/31°) in einen festen, bei 40° schmelzenden Teil und

[1]) Dinglers Journ. **262**, 469 und 524.

ein bei —10° noch ganz flüssiges Öl zerlegt[1]). Die Ausbeute am ersteren betrug 40,8%; da aber in diesem festen Anteile nur 13,73 bis 13,85% Wasserstoff gefunden wurden, während z. B. dem Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{42}$ 14,9% H entsprechen, so muß darin, neben festen Paraffinkohlenwasserstoffen, noch sehr viel Öl enthalten gewesen sein. Bei der Bestimmung (nach Zaloziecki) des Paraffingehaltes in schnell überdestillierten Vaselinen habe ich dagegen in russischem Naturvaselin nicht mehr als 12,6%, in amerikanischem nur 9,6% Paraffin (Schmelzpunkt ca. 55°) gefunden.

Schließlich noch einige Worte über die Oxydationsfähigkeit der natürlichen und künstlichen Vaseline. Sowohl Fresenius, wie später auch Engler und Boehm haben gefunden, daß Naturvaseline, besonders bei hohen Temperaturen, bedeutend mehr Sauerstoff als die künstlichen absorbieren und dabei dementsprechend auch stärker sauer werden. Dieser Unterschied rührt wohl daher, daß man sich zur Herstellung von Kunstvaselinen gewöhnlich der weniger viskosen Öle bedient, während in Naturvaselinen auch die höchstmolekularen, d. h. leichter oxydierbaren Öle enthalten sind. Praktisch ist übrigens die leichtere Oxydationsfähigkeit der Naturvaseline von gar keiner Bedeutung, da sie nur bei höheren Temperaturen, resp. im direkten Sonnenlichte einen merkbaren Grad erreicht.

---

[1]) Da das spezifische Gewicht des festen Anteils 0,8836, des Öles 0,8809, des ursprünglichen Vaselins aber nur 0,8785 betrug, und das Auflösen von Paraffin, wie auch sein Schmelzen, von einer starken Volumzunahme begleitet wird, so muß ein bedeutender Teil der Paraffinkohlenwasserstoffe im Vaselin in gelöstem Zustande enthalten sein; bei der Behandlung mit Ätheralkohol hat nicht nur eine Scheidung des festen von dem öligen Teile, sondern auch eine Ausfällung des im Öl gelösten Paraffin stattgefunden.

Sachregister.

Abfallaugen 221.
Abfälle 214.
Adsorption 157. 229 ff.
Adsorptionsgeschwindigkeit 241.
Adsorptionsisotherme 241.
Aetherschwefelsäure 181.
Aethylalkohol 224.
Alkoholestern 228.
Aluminiumnitrat 42.
Ammoniak, Löslichkeit in Kerosin 100.
Amylalkohol 225. 227.
Aromatische Kohlenwasserstoffe 3. 20. 180.
Aromatisierung 36. 154.
Art der Mischung 195.
Asche 254.
Asphalt 45. 63 ff.
Asphaltherstellung aus Erdöl 31.
Asphaltisierung der Erdöle 32.
Asphaltogensäuren 30.
Asphaltpeche 64.
Auswählende Löslichkeit 222 ff.
Automobilbenzine 246.
Autoxydation 33.
Azeton 228.
Azetaldehyd 66.
Azetylenkohlenwasserstoffe 23.

Benzine 227. 245.
Brennfähigkeit der Leuchtöle 247 ff.

Chemische Prozesse bei der Destillation 133 ff.
Cholesterin 80.
Chromylchlorid 36.
Cold-Test 96. 259.
Compoundierung der Schmieröle 259.
Cymogen 245.

Daltonsches Gesetz 118. 132.
Dampfdestillation 117.
Daysches Phänomen 236.
Dehydrogenisation 37.
Dephlegmator 8. 171.
Destillation 117 ff.
— mit Benzindampf 132.
Destillation, chemische Prozesse bei der — 133.
— destruktive 141.
— doppelte 177.
— unter Druck 145.
— fraktionierte 3. 6. 162.
— mit inerten Gasen 131.
— im Vakuum 124.
— mit Wasserdampf 117.
— mit Wasserdampf und Vakuum 127.
— raffinierende 155.
Dinaphthene 19.
Druckdestillation 145.
Dürings Formel 125.

Elektrolyse der Abfallaugen 221.
Elementare Zusammensetzung 10.
Emulsionen 201.
Entscheinungsmittel 77.
Entschwefelung der Destillate 156.
Entzündungspunkt 91.
Erdöl-Entstehung 107.
Erdölsynthesen 108.
Erdölsäuren 53.
Erstarrungstemperatur 92. 96. 259. 269.

Farbe 77. 212.
Filtration 235.
Flammpunkt 91. 213. 263.
Floridin 233.
Fluoreszenz 77.
Formalin 46. 261.
Formalinreaktion 46.
Fraktionierte Destillation 3. 6 ff. 162 ff.
Fraktionierter Zusatz von Säure 189.
Fraktionierung auf „kaltem Wege“ 222.
— im Vakuum 175.
— mit Wasserdampf 175.
Frankonit 230.
Fullererde 233.

Gase bei der Destillation 136.
Gasolin 245.
Gasolingas 245.
Gemische mit konstanter Siedetemperatur 8.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe 5. 11. 179.
Geschwindigkeit der Rektifikation 174.
Gewachsene Tonerde 235.
Glyzeride der Naphthensäuren 61.
Grenzkohlenwasserstoffe 5. 11. 179.

Haloide 2. 26.
Harzstoffe 65. 183.
Hatchettin 16.
Hydrolyse 208.
Hydrosilikate 233.

Induktion, chemische 25.
— photochemische 51.
Innere Beschaffenheit 93.
— Reibung 75. 255. 259.
Jodzahl 22. 137. 189. 228. 261.
Isolierung chemischer Individua 2 ff. 10.
Isomerisationsprozesse 139.

Kalkreinigung 211.
Kalte Fraktionierung 222 ff.
Kapillaritätskonstante 247. 248. 256.
Karbüre 251.
Katalytische Wirkungen 155.
Kerosin 247.
Koks 145.
Kolloïdale Lösungen 93.
Kondensator 171.
Konstant siedende Gemische 8.
Konzentration der Öle 178.
Kraking 137. 141.
Künstlicher Asphalt 218.

Lackbenzine 246.
Leuchtkraft 249.
Leuchtöle 247.
Lichtbrechung 77.
Lichtwirkung 50. 196.
Löslichkeit und Lösungsvermögen 97 ff.
Luftoxydation 26 ff.

Maschinenöle 267.
Masut 22.
Meteor 198.
Mineralische Bestandteile 71.
Molekulargewichte 10. 11.
Myelinformen 202.

Naphthene 5. 16 ff. 179.
Naphthensäuren 53 ff. 79. 221.
Natronabfälle 221.
Natronreinigung 200 ff.
Nitrierung 38.

Oelgoudron 22.
Olefine 3. 4. 22. 181.
Optische Aktivität 78 ff.
Oxydation 26 ff.

Ozokerit 13.
Ozon 34.

Paraffin 12. 140. 143. 178. 268 ff.
Paraffinum liquidum 191.
Permanganat, Einwirkung des — auf Erdölkohlenwasserstoffe 35.
Petrozen 143.
Phenole 66.
Photochemische Induktion 51.
Polymerisation 48. 192.
Polymerisationsprodukte 193.
Polymerisierende Wirkung der Schwefelsäure 182.
Polymethylene, s. Naphthene.
Polynaphthene 19.
Polynaphthensäuren 30.
Protoparaffin 14. 15.
Protopetroleum 115.
Pyrogene Zersetzung 149.
Pyronapht 247.
Pyroparaffin 14.

Raffination 178 ff.
Raffinationsgrad 254.
Raffinierende Destillation 155.
Rakusinsches Phänomen 81.
Rauchende Schwefelsäure 179. 189. 191. 192.
Reaktion von Friedel-Crafts 45.
— von Gustavson 45.
Reduzierte Schmieröle 178.
Regeneration von adsorbierenden Stoffen 242.
Regeneration von Schwefelsäure 215.
Regenerativsystem 159.
Rektifizierapparate 167.

Salpetersäure 3. 5. 37 ff.
Sauerstoff 26 ff.
Sauerstoffverbindungen 52. 187.
Säureabfälle 215.
Säureteer 194. 199. 215.
Schmelzpunkt von Paraffin 269.
Schmieröle 254 ff.
Schwefel, Einwirkung des — auf Erdölprodukte 44.
Schwefelgehalt der Rohöle 67.
— der Leuchtöle 254.
Schwefelkohlenstoff 69.
Schwefelsäure, Einwirkung der — auf Erdölprodukte 3. 178 ff.
— regenerierte 217.
Schwefelsäureanhydrid, Einwirkung des — auf Erdölprodukte 192.
Schwefelverbindungen 67. 188.
Schwefligsäure, Raffination mittels — 226.
Schwitzverfahren 268.
Sebonaphth 137.

Sebonaphthkohlenwasserstoffe 137.
Sekundäres Destillat 177.
Selen in Schwefelsäure 197.
Sieden 90. 120.
Solaröle 247.
Spez. Gewicht 7. 72 ff. 182. 212.
Spez. Wärme 83.
Spindelöle 267.
Stickstoffverbindungen 69.
Sulfonaphthensäuren 57.
Sulfonierung 57. 191.
Sulfosäuren 180. 191. 193. 219.

Temperatur, Einfluß der — auf die Säurereinigung 192.
Terpene 24.
Terpentinsurrogate 246.
Theorie der Maschinenschmierung 254.
Thiole 44.
Thiophenverbindungen 68. 69.
Thumenole 220.
Thumenolsulfosäuren 220.

Ultramikroskopie 93.
Ungesättigte Verbindungen 2. 4. 22. 81.

Vakuumdestillation 124.
Vaseline 140. 272 ff.
Verbrennungswärme 87.
Verdampfbarkeit von Rohölen 91.
Verdampfbarkeit von Schmierölen 263.
Verdampfungswärme 84.
Verkohlung des Dochtes 250.
Verluste bei der Raffination 213.
Verunreinigungen der Schwefelsäure 197.
Verwertung der alkalischen Raffinationsabfälle 221.
— der sauren Raffinationsabfälle 215.
Viskosität 76.
Vorlaugen 197. 210.
Vorreinigung des Rohöls 182.
Vortrocknung 190.
Vorwärmung des Rohöls 159.

Wachsartige Körper 66.
Wärme, latente 84.
— spezifische 83.
Wärmeausdehnung 85.
Wärmeausnützung 157 ff.
Wärmeisolation bei der fraktionierten Destillation 174.
Wärmeleitungsfähigkeit 87.

Zähigkeit 247. 261.
Zersetzung der Erdölkohlenwasserstoffe 137.
Zersetzungsgase 136.
Zersetzungsöle 135.
Zerstäubung des Öles 262.
Zylinderöle 267.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte. Von **N. A. Kwjatkowsky** (Moskau). Autorisierte und erweiterte deutsche Ausgabe von M. A. Rakusin (Moskau). Mit 13 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Untersuchung der Mineralöle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe. Von Prof. Dr. **D. Holde,** Abteilungsvorsteher am Kgl. Materialprüfungsamt zu Gr.-Lichterfelde-West, Dozent an der Technischen Hochschule zu Berlin. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 92 Figuren. In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

Taschenbuch für die Mineralöl-Industrie. Von Dr. **S. Aisinman** (Campina). Mit 50 Textfiguren. In Leder gebunden Preis M. 7,—.

Die flüssigen Brennstoffe, ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung. Von Dr. **L. Schmitz,** Chemiker. Mit 56 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 5,60.

Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen und Glyzerinen sowie sonstigen Materialien der Seifenindustrie. Herausgegeben vom Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands. Kartoniert Preis M. 2,40.

Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt-Börnstein. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung zahlreicher Physiker und Chemiker und mit Unterstützung der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von Dr. **Richard Börnstein,** Prof. der Physik an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin, und Dr. **Walther A. Roth,** a. o. Professor der physikalischen Chemie an der Universität zu Greifswald. Mit dem Bildnis **H. Landolts.** In Moleskin geb. Preis M. 56,—.

Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung. Hilfsbuch für chemische und physikalische Rechnungen, mit Unterstützung des Internationalen Atomgewichtsausschusses herausgegeben von Prof. Dr. **H. Erdmann,** Vorsteher, und Privatdozent Dr. **P. Köthner,** erstem Assistenten des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin. In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien bearbeitet von Prof. **F. Ulzer** u. Dr. **A. Fraenkel.** Mit Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachmänner herausgegeben von Prof. Dr. **Georg Lunge** und Privatdozent Dr. **Ernst Berl.** Sechste, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.

I. Band. Mit 163 Textfiguren. Preis M. 18,—; in Halbleder geb. M. 20,50.
II. Band. Mit 138 Textfiguren. Preis M. 20,—; in Halbleder geb. M. 22,50.
III. Band. Mit 150 Textfiguren. Preis M. 22,—; in Halbleder geb. M. 24,50.
IV. Band. Mit 56 Textfiguren. Preis M. 24,—; in Halbleder geb. M. 26,50.

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben von **Gustav Hefter.**

1. Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren u. 10 Tafeln. Preis M. 20,—; in Halbleder gebunden M. 22,50.
2. Band: Gewinnung der Fette und Öle. Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren u. 19 Tafeln. Preis M. 28,—; in Halbleder gebunden M. 31,—.
3. Band: Die Fett verarbeitenden Industrien. Mit 292 Textfiguren und 13 Tafeln. Preis M. 32,—; in Halbleder gebunden M. 35,—.
4. (Schluß-) Band: Die Seifenfabrikation. Erscheint 1913.

Analyse der Fette und Wachsarten. Von **Benedikt-Ulzer.** Fünfte, umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Prof. Ferd. Ulzer, Dipl.-Chem. P. Pastrovich u. Dr. A. Eisenstein in Wien. Mit 113 Textfiguren. Preis M. 26,—; in Halbleder geb. M. 28,60.

Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Von Prof. Dr. **G. Lunge** und Privatdozent Dr. **E. Berl.** Vierte, umgearbeitete Auflage. Mit 15 Textfiguren. In Kunstleder geb. Preis M. 7,—.

Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen. Von Professor Dr. **Hans Meyer,** Prag. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 235 Textfiguren.
Preis M. 28,—; in Halbfranz gebunden M. 31,—.

Das Vorkommen, die Beschaffenheit und die wirtschaftliche Bedeutung des Erdöls. Von Geh. Hofrat Prof. Dr. **Oebbeke,** München.

Die neuere Entwicklung der ortsfesten Ölmaschine. Von Prof. **A. Nägel,** Dresden. Mit 92 Textfiguren.

Überblick über den heutigen Stand des Dieselmotorbaues und die Versorgung mit flüssigen Brennstoffen. Diskussionsrede, gehalten von **R. Diesel** am 13. Juni 1911 in Breslau, nach den Vorträgen der Herren Proff. Dr. Oebbeke und A. Nägel. (Gemeinsamer Sonderabdruck aus der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, 1911.)
In einem Heft broschiert Preis M. 2,50.

Dieselmaschinen für Land- und Schiffsbetrieb. Von **A. P. Chalkley,** B. Sc. (Lond.), A. M. Inst. C. E., A. I. E. E. Mit einer Einleitung von Dr.-Ing. Rudolf Diesel, München. Ins Deutsche übertragen von Dr. phil. Ernst Müller, Dipl.-Ing., Gent. Mit 90 Figuren im Text und auf 8 Tafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Die Dieselmaschine in der Großschiffahrt. Von Ing. **W. Kaemmerer,** Berlin. Mit 84 Textfiguren. (Sonderabdruck aus der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1912.) Preis M. 3,—.

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN
THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY
WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH
DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY
OVERDUE.

OCT 5 1932

MAY 2 1935

LD 21-50m-8,'32

TP690
G8
286542
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY